

**Darstellung und Reaktionen
von
Cyclopropyliden-triphenylphosphoranen**

von
Theodor Denzel
aus
Nürnberg

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0060

Darstellung und Reaktionen
von
Cyclopropylen-triphenylphosphoren

— Ein Nachschlüssel zum
des Triphenylphosphor-Verbindungen

Abhandlung von G. G. G. G.

Verlag
von
H. G. G. G.
des
H. G. G. G.

**Darstellung und Reaktionen
von
Cyclopropylden-triphenylphosphoranen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Theodor Denzel
aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 10. 5. 1968

Dekan:	Professor Dr. W. Haupt
Erstberichterstatter:	Professor Dr. H.J. Bestmann
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. G. Hesse

Meinen Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans
Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große
Interesse an dieser Arbeit, sowie für seine Bereit-
willigkeit, mir zu jeder Zeit mit wertvollen An-
regungen und Ratschlägen zur Seite zu stehen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von
Mai 1966 bis Januar 1968 im Institut für Orga-
nische Chemie II der Universität Erlangen-Nürn-
berg.

Inhaltsübersicht

I. Einleitung

II. Allgemeiner Teil

1.)	Dreiringe mit exocyclischer Doppelbindung	1
2.)	Phosphinalkylene und einige ihrer Reaktionen	6
a.)	Struktur und Reaktivität	6
b.)	Darstellung	7
c.)	Allgemeine reaktionen	9
d.)	Wittig-Reaktion	11
e.)	Reversibilität der Betainbildung	13
f.)	Umsetzungen mit Doppelbindungssystemen	15
g.)	Reaktionen mit Epoxyden	17
h.)	Autoxydation	19

III. Spezieller Teil

1.)	Darstellung der Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromide	21
a.)	Darstellung der α -Brom- δ -Lactone	22
b.)	Salzbildung aus α -Brom- δ -Lactonen mit Triphenylphosphin	27
c.)	Zersetzung der α -Triphenyl-[δ -Lacton]-phosphoniumbromide	34
2.)	Darstellung des Cyclopropyliden- und Methyl-Cyclopropyliden-triphenylphosphorans	40

3.)	Reaktionen des Cyclopropyliden- und Methyl-Cyclopropyliden-tri- phenylphosphorans	43
a)	Thermische Zersetzung	43
b)	Alkylierung	44
c)	Umsetzung mit Chlorameisensäure- ester (Darstellung von Cyclopro- pan und Methylcyclopropan-carbon- säure)	45
d)	Umsetzung mit Benzoylchlorid (Dar- stellung des Cyclopropyl- und Methyl- cyclopropyl-Phenyl-Ketons)	47
e)	Die Wittig-Reaktion	50
α)	Abfangen der Betaine	50
β)	Darstellung Cyclo- und Methylcyclo- propylidenverbindungen	52
γ)	Beweis für die Reversibilität der Betainbildung bei der Wittig-Reak- tion	62
δ)	Wittig-Reaktion mit Fluoren	63
f)	Umsetzungen mit Doppelbindungen	70
α)	Reaktion mit Crotonsäureester	70
β)	Umsetzung mit Butylidenfluoren	71
γ)	Reaktion mit Fumarsäureester	77
g)	Umsetzung des Cyclopropylidentri- phenylphosphorans mit Epoxyden	85
α)	Reaktion mit Cyclohexenoxyd	85
β)	Reaktion mit Styroloxyd	86
h)	Autoxydation des Cyclopropyliden- triphenylphosphorans	88
α)	Ylid mit Kalium-tert. Butylat	88
β)	Ylid mit Lithiumphenyl	89
γ)	Perjodat-Methode	91

1.)	Reaktion des Ylids mit Kohlendioxyd	92
4.)	Darstellung des $\Delta^{1.2}$ -1.2-Diphenyl-cyclopropen-triphenylphosphonium-bromids	94
IV.	<u>Experimenteller Teil</u>	
1.)	Darstellung der Bromlactone	97
2.)	Darstellung der Lactonphosphonium-salze	106
3.)	Thermische Zersetzung der Lacton-phosphoniumsalze	110
4.)	Darstellung der Cyclopropyliden-triphenylphosphorane	112
5.)	Thermische Zersetzung des Cyclo-propyliden-triphenylphosphorans	113
6.)	Umsetzungen der Cyclopropyliden-triphenylphosphorane	114
a)	Alkylierungen	114
b)	Wittig-Reaktion	119
c)	Reaktion mit Doppelbindungen	130
d)	Umsetzung mit Epoxyden	132
e)	Autoxydation	136
f)	Reaktion mit Kohlendioxyd	139
7.)	Darstellung des $\Delta^{1.2}$ -1.2 Diphenyl-Cyclopropen-3-triphenylphosphonium-bromids	140
V.	<u>Zusammenfassung</u>	

I. Einleitung

Aus Arbeiten von H. J. Bestmann und H. Hartung¹⁾ ist bekannt, daß sich durch thermische Zersetzung von α -Triphenyl-[γ -butyrolacton]-phosphoniumbromid das Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid darstellen läßt.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Anwendungsbreite dieser Reaktion untersucht, während der zweite Teil Umsetzungen der entsprechenden Ylide zum Inhalt hat, die zu bekannten und unbekannten Dreiringderivaten führen. Die dabei auftretenden mechanistischen Probleme werden diskutiert.

Im allgemeinen Teil werden die wichtigsten Reaktionen der Phosphinalkylene kurz beschrieben, und da einige der im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Derivate des Cyclopropansystems bis vor kurzem nur sehr schwer oder gar nicht darstellbar waren, in einer kleinen Übersicht die bisher bekannten Verbindungen behandelt.

Der experimentelle Teil enthält die Beschreibung der einzelnen Versuche.

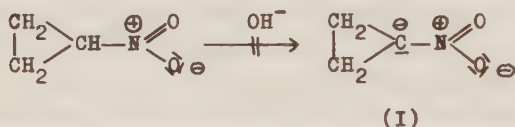
1) H.J. Bestmann, H. Hartung, Ang. Chem. 77, 1011 (1965)

II. Allgemeiner Teil

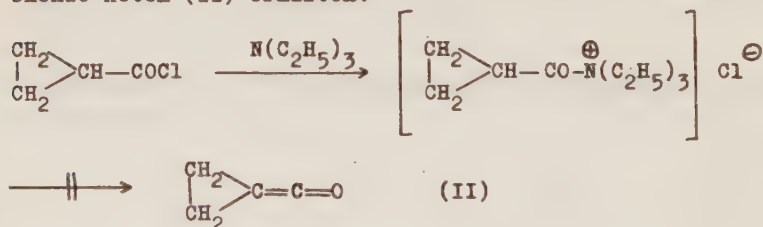
1.) Dreiringe mit exocyclischer Doppelbindung

Nach der von Brown²⁾ entwickelten I-Strain-Theorie ist die Bildung von Cyclopropanringen mit exocyclischer Doppelbindung erschwert, da eine Verminderung der Koordinationszahl eines Kohlenstoffs im Dreiring von vier auf drei einen großen Spannungszuwachs erwarten läßt.

Anfänglich standen die experimentellen Ergebnisse auch im Einklang mit den theoretischen Erwartungen. So misslangen die Versuche von Hass und Shechter³⁾ ein Alkalisalz des Nitrocyclopropane (I) darzustellen:



Ebensowenig konnte walborsky⁴⁾ durch Einwirkung von Triäthylamin auf Cyclopropancarbonsäurechlorid das entsprechende Keten (II) erhalten:



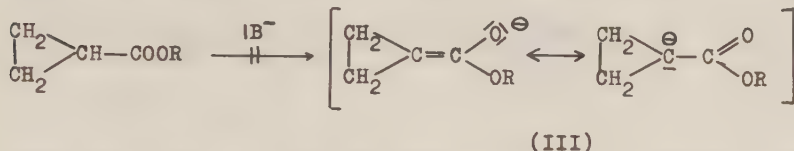
Einen weiteren Beweis für die Unbeweglichkeit des zur funktionellen Gruppe α -ständigen Cyclopropanprotons lieferten

2) H.C. Brown, M. Gerstein, J. Amer. chem. Soc. 72, 2926(1950)

3) H.B. Hass, H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 75, 1362 (1953)

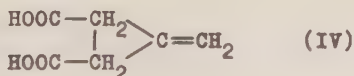
4) H.M. Walborsky, J. Amer. chem. Soc. 74, 4962 (1952)

Piehl und Brown⁵⁾. Selbst durch Natriumamid oder Triphenylmethylnatrium auf Cyclopropan-carbonsäureester konnte kein Natrium-Derivat (III) erhalten werden. Statt dessen findet ein Austausch des Äthoxyrestes gegen den Triphenylmethylrest statt. Gerade diese Reaktion ist charakteristisch für Ester, die keine α -ständigen Wasserstoffe tragen.



Diese Beispiele zeigen, daß es zumindest sehr schwierig sein sollte, Verbindungssysteme mit exocyclischer Doppelbindung am Dreiring aufzubauen. Berechnungen von Roberts⁶⁾ ergaben außerdem noch, daß für solche Systeme eine gesteigerte Polymerisationstendenz zu erwarten ist.

Trotz all dem hatte schon Feist⁷⁾ eine Methylencyclopropan-carbonsäure (IV) dargestellt, ohne allerdings deren Struktur zu erkennen. Dies gelang Ettlinger 1952⁸⁾ an Hand des



NMR-Spektrums.

5) H.J. Piehl, W.G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 5023 (1953)

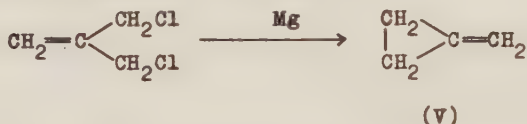
6) J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952)

7) F. Feist, Chem. Ber. 26, 747 (1893)

8) M.G. Ettlinger, J. Amer. chem. Soc. 75, 526 (1953)

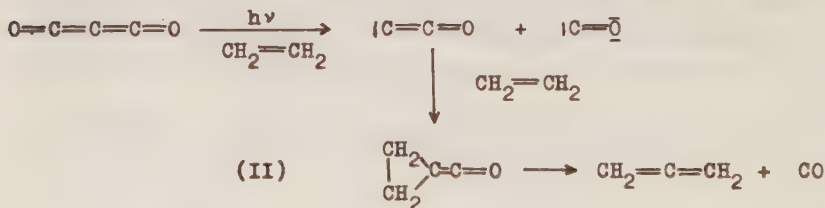
In den letzten Jahren ist eine ganze Reihe solcher Cyclopropanverbindungen hergestellt worden.

So konnte C.E. Board⁹⁾ mit 17% iger Ausbeute das Methylen-cyclopropan (V) durch Chlorabspaltung aus 3-Chlor-2(chlor-methyl)-propen-1 mit Magnesium erhalten.



Erstmals hatte diese Verbindung Demjanov¹⁰⁾ mit 1% iger Ausbeute hergestellt.

Mullen¹¹⁾ erhielt das Cyclopropylidenketen (II) durch Belichten von Kohlensuboxyd in Gegenwart von Äthylen. Es ist jedoch so unbeständig, daß es sofort wieder in CO und Allen zerfällt.



Tri-isopropyliden-cyclopropan (IX) wurde von Köbrich¹²⁾ aus dem Dibromid (VI) mit Lithiumbutyl über das Carbenoid (VII) hergestellt. (VII) dimerisiert sich zu dem Butatrienderivat (VIII), das mit weiterem Carbenoid (VII) unter Addition an

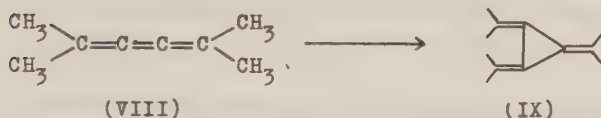
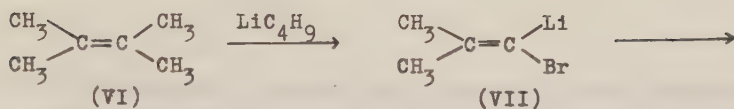
9) C.E. Board, J.T. Cragson, K.W. Greenlee, J. M. Derfer, J. Amer. chem. Soc. 75, 3344 (1953)

10) N.J. Demjanov, M. Dojorenko, Chem. Ber. 56 B, 2208 (1923)

11) R.T. Mullen, J. Amer. chem. Soc. 84, 3214 (1962)

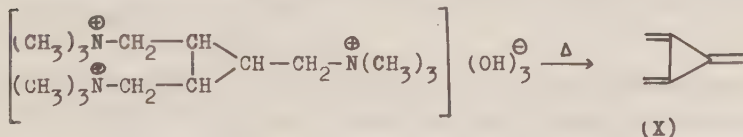
12) G. Köbrich, Ang. Chem. 77, 590 (1965)

die Doppelbindung zu (IX) reagiert.



Hertzler, Bleiholder und Shechter^{13,14)} bauten ähnliche Kohlenwasserstoffe auf. Mit dem Tri-isopropyliden-cyclopropan war gleichzeitig eine neue Stoffklasse, die Radialene aufgefunden worden, deren Grundkörper, das Trimethylen-cyclopropan (X) gleichzeitig von zwei verschiedenen Arbeitskreisen synthetisiert wurde.

G.W. Griffin¹⁵⁾ gelang die Herstellung des Trimethylen-cyclopropan (X) durch Pyrolyse der quartären Base des 1.2.3-Tri-(dimethyl-aminomethyl)-cyclopropan.



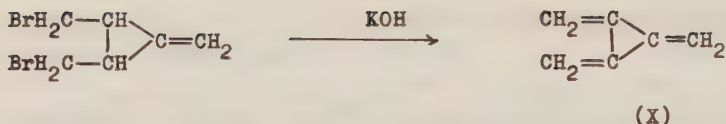
Durch Dehydrohalogenierung von 2.3-Bis-(brommethyl)-1-methylen-cyclopropan mit KOH konnte E.A. Darko¹⁶⁾ das Trimethylen-cyclopropan darstellen.

13) H.D. Hertzler, J. Amer. chem. Soc. 86, 526 (1964)

14) R.F. Bleiholder, H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 86, 5032 (1964)

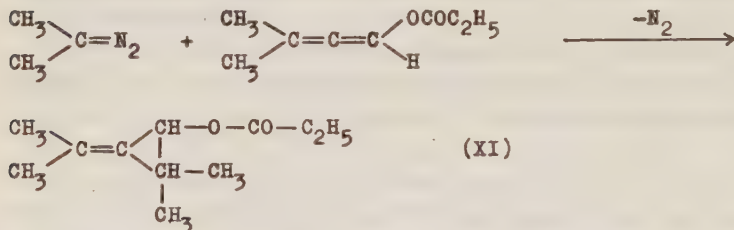
15) G.W. Griffin, J. Amer. chem. Soc. 88, 181 (1966)

16) E.A. Darko, J. Amer. chem. Soc. 87, 5518 (1965)



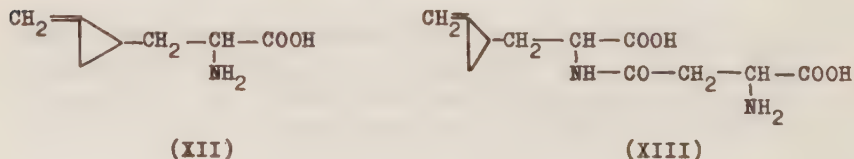
Auch Naturstoffe mit exocyclischer Doppelbindung konnten aufgefunden werden, so z.B. das 2.2-Dimethyl-3-isopropyliden-cyclopropylpropionat (XI), das mittels einer Carbenreaktion von Wakybayashi¹⁷⁾ aufgebaut wurde.

Das aus 2-Diazopropan gewonnene Carben addiert sich an den Propionsäureester des 1.1-Dimethyl-3-hydroxy-allens unter Cyclopropanbildung.



Es handelt sich hier um den Lockstoff der weiblichen Kellerassel.

Zwei weitere Naturstoffe, das Hypoglycin A (XXII) und B (XIII), deren Struktur von C. van Holt und W. Leppla¹⁸⁾ aufgeklärt



17) N. Wakabayashi, J. org. Chem. 32, 489 (1967)

18) C. van Holt, W. Leppla, Ang. Chem. 70, 25 (1958)

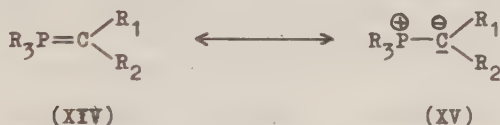
19) J.A. Carbon, W.B. Martin, L. Swett, J. Amer. chem. Soc. 80, 1002 (1958)

wurde, sind durch Synthese herstellbar.¹⁹⁾

2.) Triphenylphosphinalkylene und einige ihrer Reaktionen

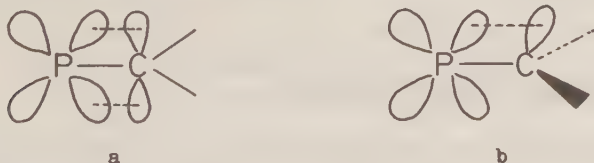
a) Struktur und Reaktivität

Da der Phosphor befähigt ist, seine Elektronenschale zum Dezzett aufzuweiten, können Ylide in zwei Formen vorliegen. (XIV und XV) Die Stabilisierung der polaren Ylid-Form kann dabei



auf zwei Arten erfolgen:

Je nachdem, ob sich das freie Elektronenpaar am Ylid-Kohlenstoff in einem sp^3 oder einem p-Orbital aufhält, kommt es zur Überlappung des sp^3 -bzw. p-Orbitals (Fig 1a bzw. 1b) mit den d-Orbitalen am Phosphor.



(Fig.1)

D.J. Cram²⁰⁾ konnte Beobachtungen machen, daß das Elektronenpaar eines Carbanions in tetraedrischer Hybridisierung auftreten kann, während der Vergleich kinetischer Untersuchungen mit analogen Stickstoffyliden²¹⁾ sowie Messungen der Bindungs-

20) D.J. Cram, R.D. Trepka, P.St. Janiak, J. Amer. chem.Soc. 86, 2731 (1964)

21) W. Doering, H. Hoffmann, J. Amer. chem.Soc. 77, 521 (1955)

länge^{22,23)} auf eine "p-d"-Überlappung hinweisen.

Tatsächlich ist sowohl reine "p-d"-als auch " sp^3 -d"-Überlappung unwahrscheinlich. Der wirkliche Bindungsgrad liegt vielmehr in der Mitte dieser beiden Grenzstrukturen. Der Grad der Beteiligung der beiden mesomeren Formen ist sowohl von der Natur der Reste R am Phosphor, als auch am Kohlenstoff abhängig. So werden z.B. zur Mesomerie befähigte Gruppen am Kohlenstoff eine sp^2 -Hybridisierung fördern. Ist das Ylid-Kohlenstoffatom dagegen in einen kleinen Ring eingebaut, so wird sich wegen der Zunahme der Ringspannung beim Übergang von der sp^3 in die sp^2 Hybridisierung das freie Elektronenpaar vorwiegend in einem sp^3 -Orbital aufhalten, so daß Überlappung eines d-Orbitals am Phosphor mit dem sp^3 -Orbital am Kohlenstoff begünstigt ist.

Die Reaktivität der Ylide ist abhängig von der Polarität der P-C Bindung, die durch die Natur der Reste R_1 , R_2 und R_3 beeinflusst wird. Haben die Substituenten R_1 und R_2 elektronenanziehenden Charakter, so wird das Ylid stabilisiert, d.h. seine Reaktivität wird herabgesetzt, während elektronen-drückende Reste die Stabilität von Yliden mindern und seine Reaktivität erhöhen.

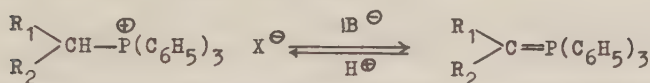
b) Darstellung der Phosphinalkylene

Die gebräuchlichste Darstellungsmethode der Ylide besteht in der Entfernung eines Protons aus der α -Stellung zum Phosphor in Phosphoniumsalzen mittels einer Base. Der Vor-

22) T.C. Mak, T. Trotter, Acta Cryst. 18, 81 (1965)

23) J.J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964 3799

gang ist reversibel. Als Basen eignen sich besonders Lithium-



phenyl und Lithiumbutyl^{24,25)}, Natriumamid,^{26,27)} Natriumalkoholat, Kalium-t.butylat,²⁸⁾ das Methylsulfinyl-carbanion²⁹⁾ Natriumhydroxyd,³⁰⁾ Natriumacetylid³¹⁾ und Natriumhydrid³²⁾.

Benützt man als Base Lithiumphenyl, oder Lithiumbutyl, so erhält man keine salzfreie Ylidlösung, sondern stets Komplexe des Ylids mit dem Lithiumhalogenid. Bei Verwendung von Lithiumbutyl tritt eine Nebenreaktion auf^{33,34)}, die, wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird, zur Hauptreaktion werden kann. Die Reaktion besteht hier nicht nur in der Entfernung eines Protons durch die Base (Schritt A), sondern auch in einer An-

24) G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

25) D.D. Coffman, C.S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 51, 3496 (1929)

26) G. Wittig, H. Eggers, P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)

27) M. Gragson, P.T. Keough, J. Amer. chem. Soc. 82, 3919 (1960)

28) G. Markl, Z. Naturforschg. 18b, 84 (1963)

29) R. Greenwald, M. Chaikovsky, E.J. Corey, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925)

30) G. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, P. Rüegg, D. Zeller Helv. Chim. Act. 40, 1242 (1957)

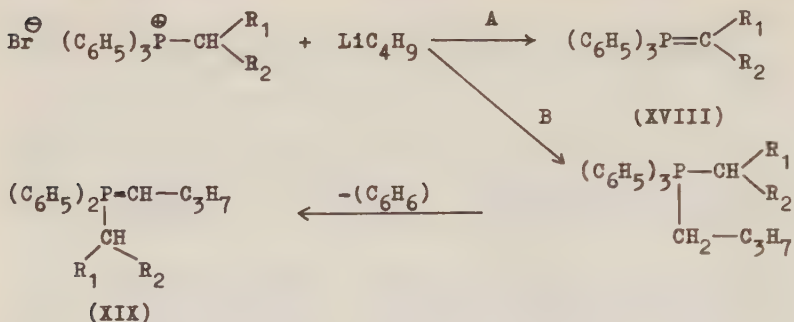
31) G. Wittig, U. Schöllkopf, D.B.P. 951512 (1955) BASF

32) H.S. Corey, J.R.D. McCormick, W.E. Swensen, J. Amer. chem. Soc. 86, 1884 (1964)

33) D. Seyferth, J.K. Heeren, W.B. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 84, 1764 (1962)

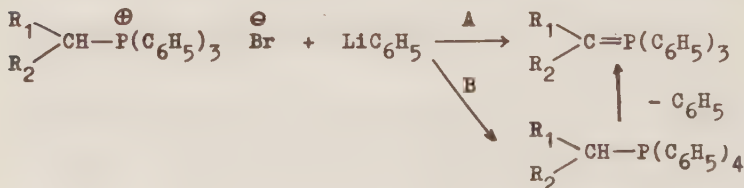
34) D. Seyferth, J.K. Heeren, W.B. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 87, 2847 (1965)

lagerung der Base an den Phosphor (Schritt B), wobei ein pen-



tavalenter Übergangszustand des Phosphors (XVII) erreicht wird. Bei der anschließenden Benzolabspaltung können je nach der Acidität der α -ständigen Protonen zwei verschiedene Ylide (z.B. XIX) gebildet werden, die normale Reaktionen eingehen.

Diese Nebenreaktion wird aufgehoben, wenn man Lithiumphenyl verwendet, obwohl auch hier Untersuchungen mit Deutero-phenyllithium gezeigt haben, daß ebenso Anlagerung des Lithiumphenyls an den Phosphor eintritt (Schritt B). Die nachfolgende Benzolabspaltung führt jedoch nur zu einem einzigen Ylid.^{33,34)}



c) Reaktionen der Phosphinalkylene

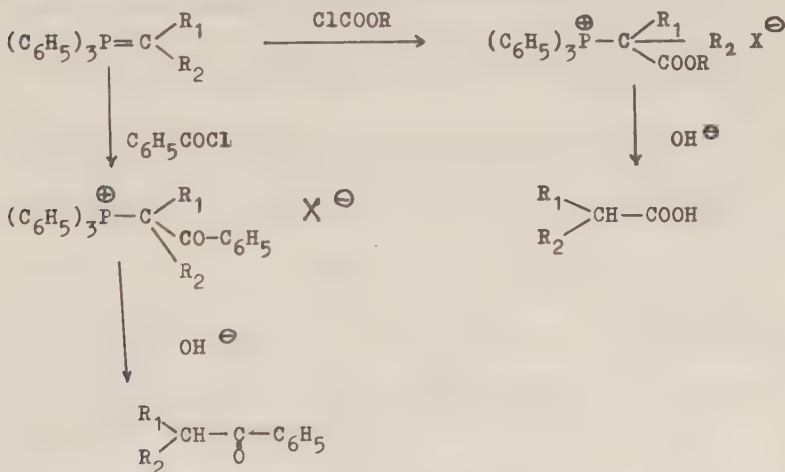
Durch die polare Ylidstruktur erhält das Phosphinalkylen nucleo-

philen Charakter und macht die Reaktionsfreudigkeit mit elektrophilen Reagenzien verständlich.

Sämtliche Ylide reagieren mit Säuren HX zu Phosphoniumsalzen.³⁵⁾ Analog reagieren Alkylhalogenide zu alkylierten Salzen.^{36,37,38)}



In gleicher Weise setzen sich Phosphinalkylene mit Chlorameisensäureestern³⁹⁾ oder Benzoylchlorid⁴⁰⁾ um.



35) G. Wittig, G. Geisler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)

36) G. Wittig, M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949)

37) G. Wittig, H. Laib, Liebigs Ann. Chem. 580, 57 (1953)

38) G. Wittig, M. Schlosser, H.D. Weigmann, Chem. Ber. 94, 676, (1961)

39) H.J. Bestmann, H. Schulz, Ang. Chem. 73, 27 (1961)
Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)

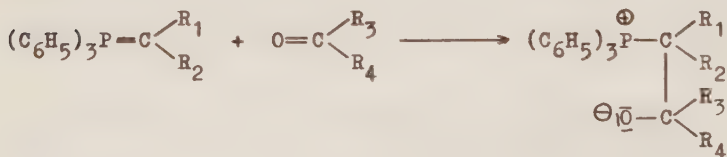
40) H.J. Bestmann, B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962)

Durch den Eintritt der stark elektronenanziehenden Carboxy- bzw. Benzoylgruppe in das Molekül, wird bei der alkalischen Verseifung der Salze nicht mehr Benzol eliminiert, sondern es entstehen ein Ester bzw. ein Keton. Der Ester wird gleich zur Säure weiterverseift.

d) Die Wittig-Reaktion

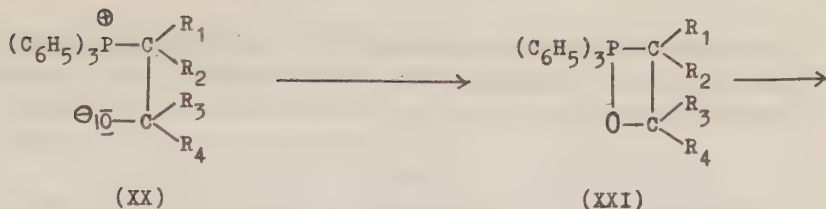
Große präparative Bedeutung erlangten die Phosphinalkylene erst durch die 1953 aufgefundene Wittig-Reaktion,³⁵⁾ bei der durch Umsetzung der Ylide mit Carbonylkomponenten Olefine gebildet werden. Von besonderem Wert ist diese Reaktion zur Einführung von exocyclischen Doppelbindungen.

Die Reaktion verläuft vermutlich nach folgendem Mechanismus: Zunächst erfolgt ein nucleophiler Angriff des Ylids an die polarisierte C=O Gruppe unter Bildung eines Phosphoniumbetains. (XX)

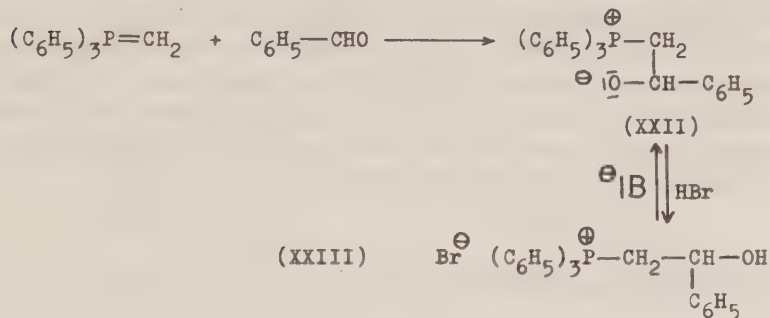


(XX)

Da der Phosphor die Fähigkeit besitzt fünfwertig aufzutreten, kann im nächsten Schritt eine P-O Bindung geknüpft werden, wobei ein Vierring-Übergangszustand (XXI) entsteht, der dann in Phosphinoxyd und Olefin zerfällt:



Die Isolierung des Betains (XXII) bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Methylen-triphenylphosphoran²⁴⁾ ist ein Beweis für das Auftreten als Zwischenstufe beider Wittig-Reaktion. Es konnte als Hydrobromid (XXIII) charakterisiert werden:

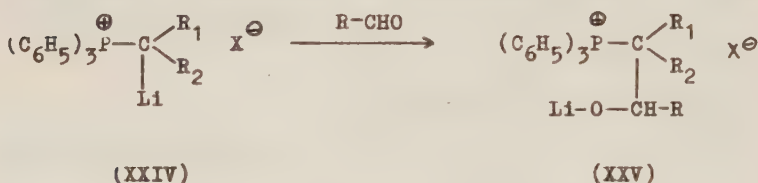


Basen spalten aus dem Phosphoniumsalz (XXIII) wieder HBr ab, und bilden das Betain (XXII) zurück.⁴¹⁾

Stellt man die Ylide mit lithiumorganischen Basen dar, so liegen sie als stabilisierte Lithiumhalogenid-Komplexe (XXIV) vor. Bei Zugabe der Carbonylkomponente addiert sich das

41) E.J. Corey, M. Chaikovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962)

Lithiumhalogenid an das Betain (XXV). Dieser Komplex kann den Vierring-Übergangszustand nicht ausbilden, da er praktisch nicht dissoziiert ist. Er zerfällt nur sehr schwer in das

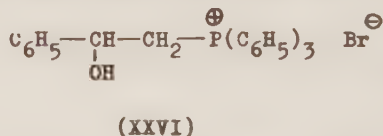


Olefin und Phosphinoxyd.

Nach Schlosser⁴²⁾ führt in solchen Fällen die Anwesenheit von Kalium-t. Butylat und tert. Butanol zum sofortigen Zerfall. Das Kalium-t. Butylat bewirkt einen Austausch des Lithiums gegen Kalium im Komplex (XXV). Die Kaliumverbindung ist wesentlich stärker dissoziiert. Somit liegt ein großer Teil freies Betain im Gleichgewicht vor, das den Vierring ausbildet und in Olefin und Phosphinoxyd zerfällt.

e) Reversibilität der Betainbildung

Eine Beobachtung von Wittig und Schöllkopf²⁴⁾ brachte einen ersten Hinweis für die Reversibilität der Betainbildung bei der Wittig-Reaktion. Sie bemerkten, daß beim Behandeln des Phosphoniumsalzes (XXVI) mit wässriger NaOH der Geruch von

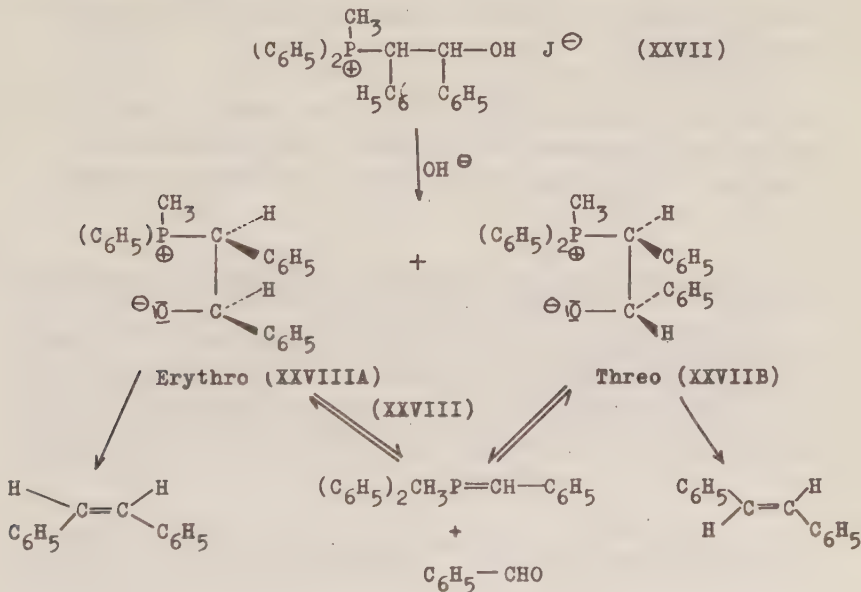


42) M. Schlosser, Ang. Chem. 76, 683 (1964)

Benzaldehyd auftritt. Da jedoch durch Umsetzung des entsprechenden freien Betains mit Benzophenon in der Hitze kein 1.1-Diphenyläthylen entsteht, schlossen sie, daß die Betainbildung irreversibel verläuft.³⁸⁾

Auf Grund sterischer Untersuchungen bei resonanzstabilisierten Yliden konnte aber bereits Bestmann⁴³⁾ auf einige Tatsachen hinweisen, die für die Reversibilität sprachen. Den endgültigen Beweis brachten Speziale und Bissing⁴⁴⁾, allerdings nur für die Verwendung von stabilisierten Yliden.

Bei nicht resonanzstabilisierten Yliden gelang Trippett die Beweisführung⁴⁵⁾. Aus dem Phosphoniumsalz (XXVII) setzte er



43) H.J. Bestmann, O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962)

44) A.S. Speziale, D.E. Bissing, J. Amer. chem. Soc.

85, 3878 (1963)

45) S. Trippett, Pure and Applied Chem. 2, 255 (1964)

das Betain (XXVIII) mit Hilfe von Natriumalkoholat in Freiheit. Dabei bilden sich zwei verschiedene Betaine, das Erythro-(XXVIII A) und das Threo-(XXVIII B) Betain, wobei das Threo-Betain das stabilere darstellt.

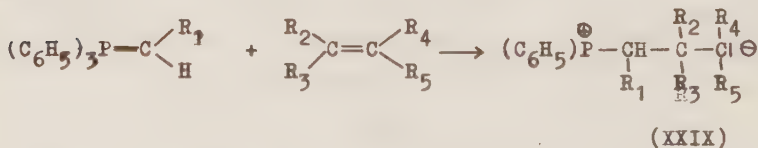
Daß das Erythro-und Threo-Betain nicht direkt miteinander im Gleichgewicht steht, sondern über das Ylid und den Aldehyd verbunden sind, wird durch Zugabe von m-Chlor-Benzaldehyd bewiesen. Dabei verdrängt der elektrophilere m-Chlor-Benzaldehyd den Benzaldehyd aus dem Gleichgewicht, so daß nach beendeter Reaktion cis-und trans m-Chlor-Stilben unter den Reaktionsprodukten aufgefunden werden.

Damit ist bewiesen, daß die Betainbildung ein reversibler Prozess ist.

Im Verlaufe dieser Arbeit ist eine weit weniger komplizierte Reaktion aufgefunden worden, die auf genauso eindeutige Weise die Reversibilität der Betainbildung beweist.

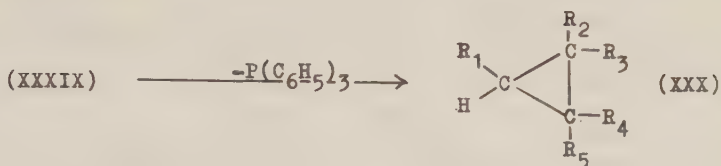
f) Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Doppelbindungssystemen

Phosphorane können als nucleophile Systeme auch mit Doppelbindungen reagieren. Als Primärschritt wird in jedem Fall das Betain (XXIX) gebildet, das sich je nach Art der Substituenten auf drei verschiedenen Wegen stabilisieren kann.

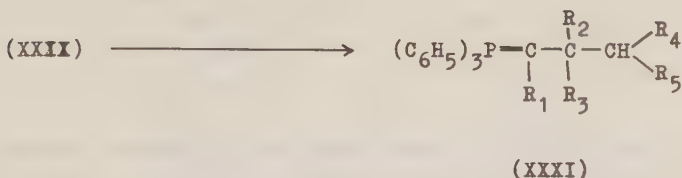


Cyclopropane (XXX) werden bevorzugt gebildet durch Elimi-

nierung von Triphenylphosphin, wenn R_1 keine elektronenziehende Gruppe ist.^{46.47.48.49)}



Ist R_1 eine elektronenziehende Gruppe, die zur Mesomerie befähigt ist, so bildet sich ein neues Ylid⁴⁸⁾ (XXXI)



Sind R_3 und R_4 elektronenziehende Gruppen, so tritt zunächst in einer Michaeladdition die Bildung eines betainartigen Zwischenproduktes (XXXIX) auf, das durch intermolekulare Wasserstoffübertragung über einen 6-gliedrigen Übergangszustand (XXXII) zur Eliminierung von Triphenylphosphin und Entstehung eines Olefins führt (XXXIII)⁵⁰⁾

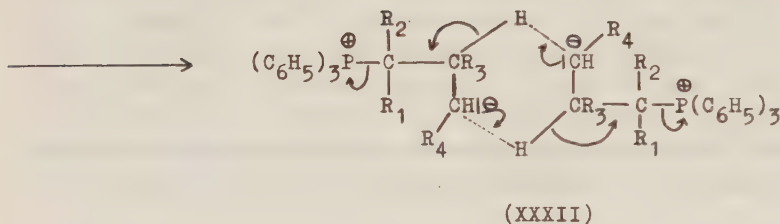
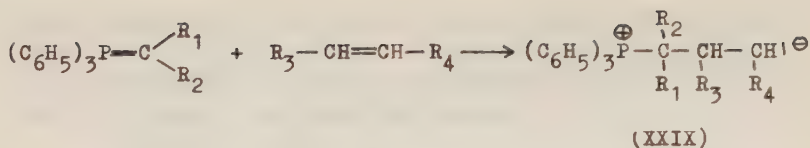
46) R. Mechoulam, F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958)

47) J.P. Freeman, Chem. Ind. (London) 1959 1254

48) H.J. Bestmann, F. Seng, Ang. Chem. 74, 154 (1962)

49) J.P. Freeman, J. org. Chem. 31, 538 (1966)

50) G. Joachim, Dissertation Erlangen 1968



An dem neu gebildeten Olefin kann das Ylid erneut angreifen. Eine derartige Reaktion wird später ausführlich beschrieben.

g) Umsetzung von Yliden mit Epoxyden

Ylide reagieren als nucleophile Reaktionspartner auch mit Epoxyden.^{51,52,53,54,55} Dabei wird immer zuerst das Betain

51) D.B. Denney, J.J. Vill, M.J. Berkin, J. Amer. chem. Soc. 84, 3944 (1962)

52) W.E. McEwen, A.P. Wolf, J. chem. Soc. (London) 84, 676 (1962)

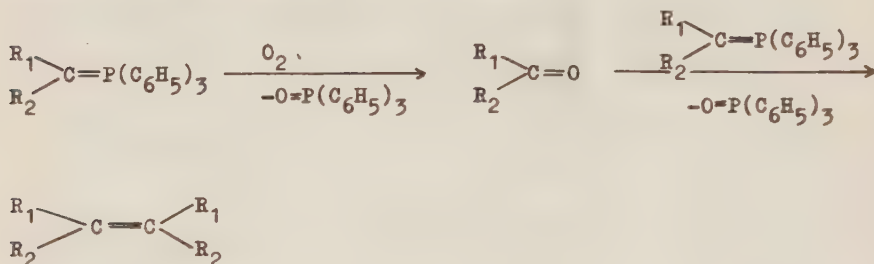
53) W.E. McEwen, A. Blade-Font, C.A. Vander Werf J. Amer. chem. Soc. 84, 677 (1962)

54) E. Zbiral, Monatshefte Chem. 94, 78 (1963)

55) S. Trippett, Quart. Rev. 17, 406 (1964)

h) Autoxydation von Phosphinalkylenen

In der Regel sind nicht resonanzstabilisierte Ylide gegen Sauerstoff empfindlich. Bestmann und Mitarbeiter^{56,57,58)} fanden, daß zunächst aus dem Ylid die entsprechende Carbonylkomponente entsteht, die dann mit noch vorhandenem Ylid in einer Wittig-Reaktion ein Olefin bildet.



Unter speziellen Bedingungen ist bei der Reaktion die entstehende Carbonylkomponente fassbar.

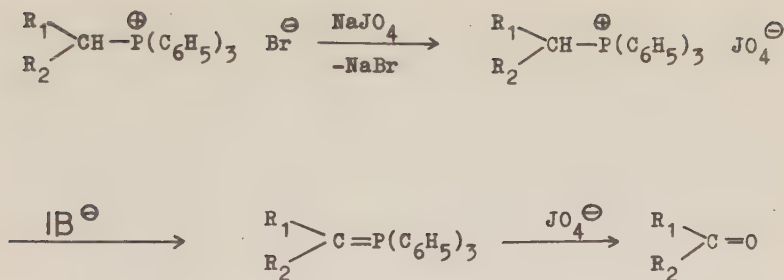
Eine neue Variante der Autoxydation wurde von Bestmann und Armsen⁵⁹⁾ ausgearbeitet. Die Phosphoniumsalze werden mit Natriumperjodat in die Perjodate übergeführt. Bei der Ylidbildung dieses Salzes mit Basen erfolgt durch das anwesende Perjodat-Anion gleich Oxydation:

56) H.J. Bestmann, Ang. Chem. 74, 494 (1962)

57) H.J. Bestmann, O. Kratzer, Ang. Chem. 74, 494 (1962)

58) H.J. Bestmann, O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963)

59) H.J. Bestmann, R. Armsen, Diplomarbeit, Erlangen 1967

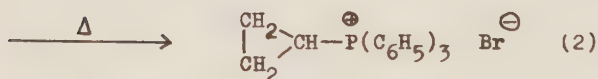
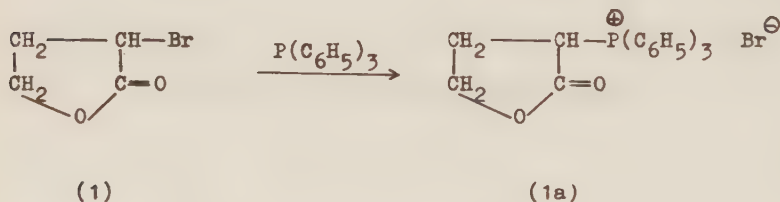


Die Perjodat-Methode scheint eine wertvolle Ergänzung zur Oxydation mit molekularem Sauerstoff zu sein. In den Fällen da die Oxydation durch O_2 schwierig, oder gar nicht geht, verläuft sie mit dem Perjodat-Anion bevorzugt.

III: Spezieller Teil

1.) Cyclopropyliden- und Methyl-cyclopropyliden-triphenylphosphoran

Nach einer von H.J. Bestmann und H. Hartung¹⁾ aufgefundenen Reaktion zersetzt sich das α -Triphenyl- $[\gamma$ -butyrolacton]-triphenylphosphoniumbromid (1a), das durch Umsetzung von α -Brom- γ -butyrolacton (1) mit Triphenylphosphin gewonnen wird,^{1, 60)} am Schmelzpunkt unter CO_2 -Entwicklung zum Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid (2).



Zunächst wurde die Frage untersucht, inwieweit durch diese Reaktion substituierte Dreiring-Phosphoniumsalze darstellbar sind. Zu diesem Zweck ist eine Anzahl α -Brom- γ -Lactone hergestellt und mit Triphenylphosphin umgesetzt worden.

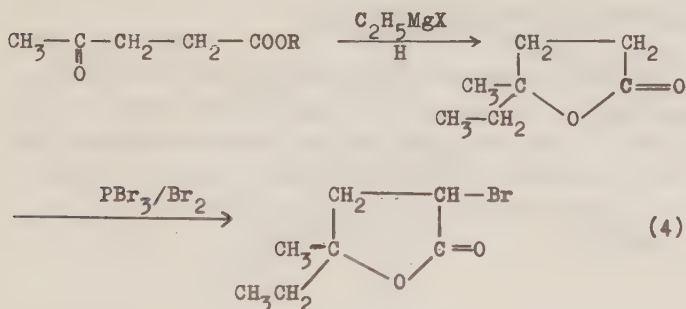
60) S. Fliszár, R.F. Hudson, G. Salvatori, *Helv. Chim. Act.* **46**, 1583 (1963)

a) Darstellung der Bromlactone

Während das unsubstituierte α -Brom- δ -butyrolacton (1) käuflich zu erwerben ist, und das α -Brom- δ -Valerolacton (3) einfach durch Bromierung von δ -Valerolacton mit Br_2/PBr_3 dargestellt wurde,⁶¹⁾ erforderte die Herstellung der übrigen Lactone zum Teil umfangreichere präparative Arbeit. Die α -Bromlactone sind in fast allen Fällen noch nicht bekannt.

α -Brom- δ -Methyl- δ -Caprolacton (4)

Man erhält das Lacton durch Umsetzung von Lävulinsäureester mit Alkylmagnesiumbromid⁶²⁾ und nachfolgender Bromierung.⁶¹⁾



α -Brom- δ -Phenyl- δ -Butyrolacton (5)

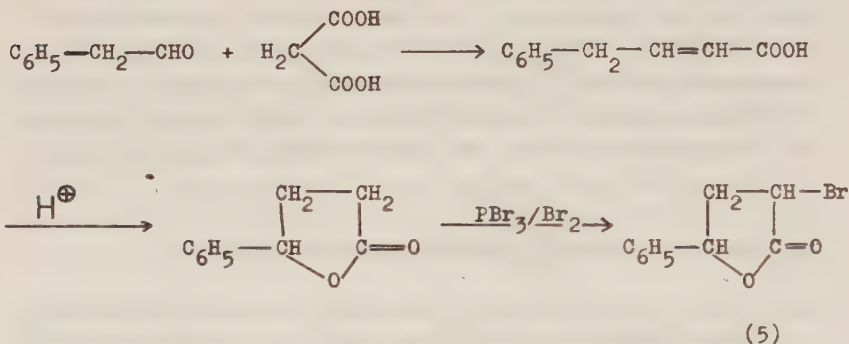
Das α -Brom- δ -Phenyl- δ -Butyrolacton entsteht durch Knoevenagel-Reaktion von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure⁶³⁾ bei gleichzeitiger Decarboxylierung und nachfolgender Umlagerung

61) J.E. Livak, E.C. Britton, J.C. Vander Weele, M. Murray
J. Amer. chem. Soc. 67, 2218 (1945)

62) J. Cason. C.E. Adams. L.L. Bennett, U.D. Register
J. Amer. chem. Soc. 66, 1764 (1944)

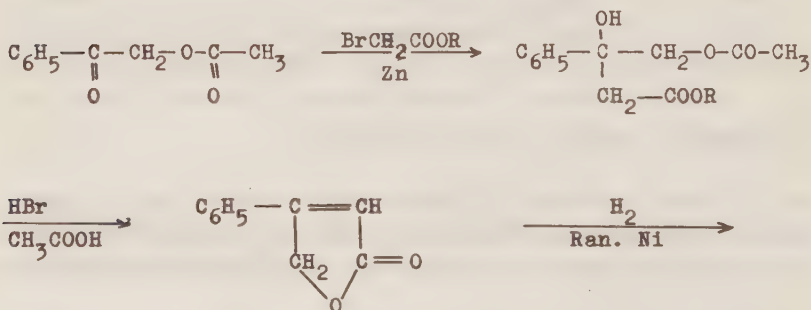
63) I. Vorländer, Liebigs Ann. Chem. 345, 244 (1906)

mit Säure und Ringschluß zum Lacton.⁶⁴⁾ Bromierung erfolgt mit Br_2/PBr_3 .⁶⁵⁾



α -Brom- β -Phenyl- δ -Butyrolacton (6)

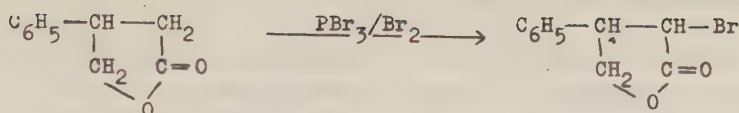
α -Brom- β -Phenyl- δ -Butyrolacton gewinnt man durch Reformatzky-Elderfield Reaktion von Essigsäurephenacyl-ester mit Bromessigester.⁶⁶⁾ Wasserabspaltung und intramolekulare Umesterung führt zu einem α, β -ungesättigten Lacton, das mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert und dann mit Br_2/PBr_3 bromiert wird.⁶⁵⁾



64) Fittig, Liebigs Ann. Chem. 334, 117 (1895)

65) P.L. Greger, K.E. Cook, J. Amer. chem. Soc. 78, 4415 (1956)

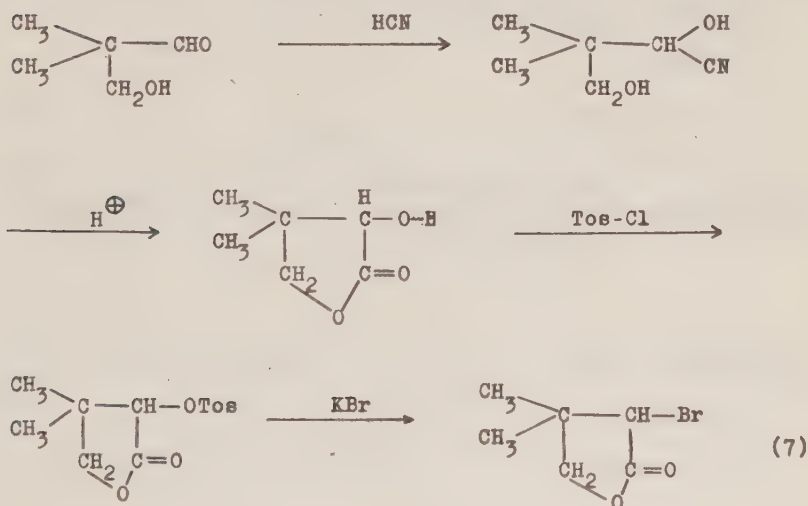
66) R.G. Linville, R.C. Elderfield, J. org. Chem. 6, 270 (1941)



(6)

α -Brom- β , β -Dimethyl- γ -Butyrolacton (7)

β -Hydroxy- α , α -Dimethyl-Propionaldehyd⁶⁷⁾ wird der Cyanhydrinsynthese unterworfen. Anschließend Verseifung ergibt ein α -Hydroxylacton^{67,68)}, das tosyliert und die Tosylgruppe mit Kaliumbromid in Diäthylenglykol ausgetauscht wird.

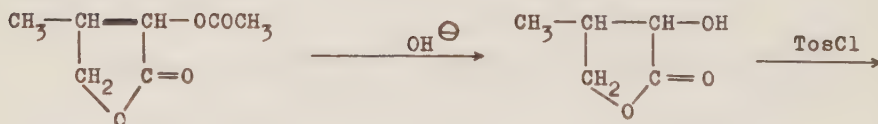
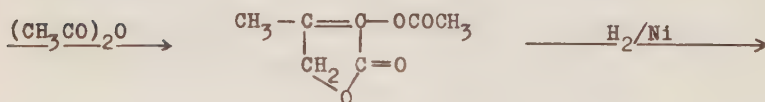
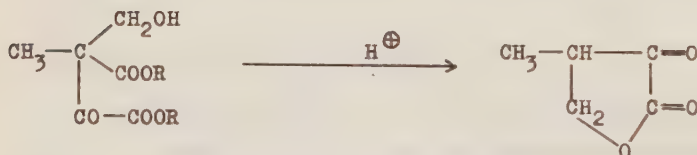
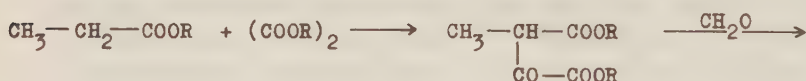


67) G. Stiller, J. Amer. chem. Soc. 62, 1787 (1940)

68) D. Carter, R. Ney, J. Amer. chem. Soc. 63, 313 (1941)

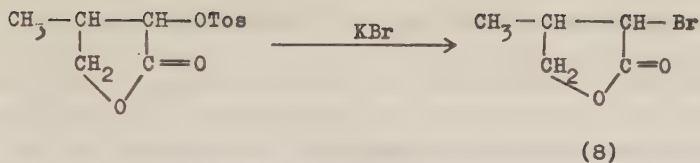
α -Brom- β -Methyl- δ -Butyrolacton (8)

Das Lacton (8) erhält man bei der Esterkondensation von Oxal-
ester mit Propionester.⁶⁹⁾ Nachfolgende Aldoladdition, Ver-
seifung und Decarboxylierung liefert das α -Keto- β -Methyl-
 δ -Butyrolacton. Es folgt eine Acetylierung⁷⁰⁾ zum Enolace-
tat, das nach der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel
als Katalysator zum α -Hydroxylacton verseift wird. Über das
Tosylat erhält man durch Austausch mit Kaliumbromid das
 α -Bromlacton (8).



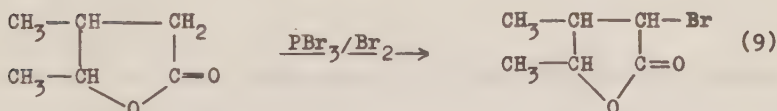
69) S. Fleck, Helv. Chim. Act. 33, 130 (1950)

70) H. Schinz, M. Hinder, Helv. Chim. Act. 30, 1354 (1947)



α -Brom- β -Methyl- δ -Valerolacton (9)

Die Reformatzky-Reaktion von Methyl-Äthyl-Keton mit Bromessigester⁷¹⁾ liefert einen β -Hydroxyester. Durch Verseifung und Wasserabspaltung mit Säure gewinnt man das Lacton, das mit Br_2/PBr_3 bromiert wird.



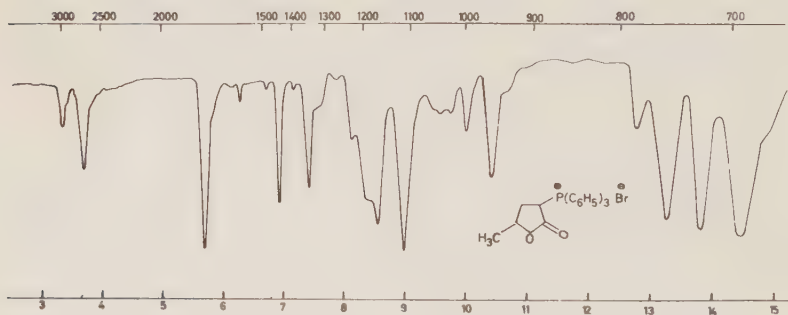
71) S. Obata, J. Pharm. Soc. (Japan) 73, 1295 (1953)
C.A. 49, 175 (1955)

b) Salzbildung aus Bromlacton und Triphenylphosphin

Setzt man die Bromlactone mit Triphenylphosphin in Benzol um, so wird nicht in jedem Falle das entsprechende Salz gebildet. Dieses entsteht nur bei der Umsetzung von α -Brom- δ -butyrolacton (1a), α -Brom- δ -Valerolacton (3), α -Brom- δ -Methyl- δ -Äthyl- δ -Butyrolacton (4), sowie α -Brom- δ -Phenyl- δ -Butyrolacton (5). (Tab. 1)

Die Ausbeute ist befriedigend, nur bei der Reaktion des α -Brom- δ -Methyl- δ -Äthyl- δ -Butyrolactons (4) mit Triphenylphosphin isoliert man das Phosponiumsalz mit weniger als 1%iger Ausbeute.

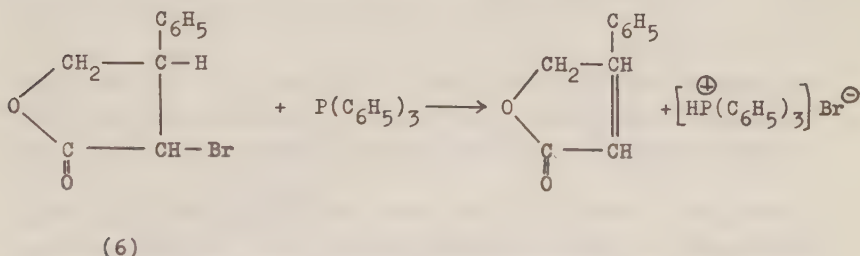
Die Struktur der Salze ist durch das IR- und NMR-Spektrum gesichert. Als Beispiel sei das IR-Spektrum des α -Triphenyl- $[\delta$ -Valerolacton]-phosponiumbromids (3a) angeführt.



IR-Spektrum von α -Triphenyl- $[\delta$ -Valerolacton]-phosponiumbromid (3a)

Es zeigt die charakteristische Carbonylschwingung für γ -Lactone bei 1750 cm^{-1} , ferner die P-C Schwingungen bei 1440 , 1110 und 996 cm^{-1} .

Bei der Umsetzung des Bromlactons (6) mit Triphenylphosphin tritt keine Salzbildung ein. Hier wirkt das Triphenylphosphin als Base und eliminiert Bromwasserstoff, so daß Triphenylphosphinhydrobromid und das α,β -ungesättigte Lacton gebildet werden. Diese Eliminierung wird begünstigt durch die Ausbildung eines längeren konjugierten Systems vom Benzolring über die Doppelbindung zur C=O Gruppe.

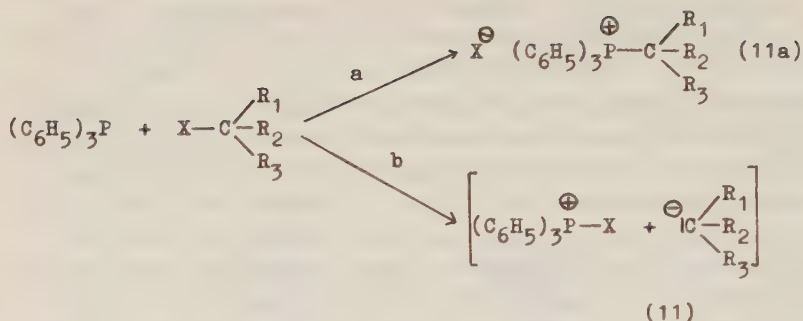


Bei der Reaktion von α -Brom- β,β -Dimethyl- γ -Butyrolacton (7), α -Brom- β -Methyl- γ -Butyrolacton (8), und α -Brom- β -Methyl- γ -Methyl- γ -Butyrolacton (9) mit Triphenylphosphin tritt Phosphoniumsalzbildung zweiter Art ein.⁷²⁾ (Tab. 1)

Generell reagiert bei der Phosphoniumsalzbildung 2. Art das Triphenylphosphin als starkes Nucleophil, und greift unmittelbar am Halogen an, so daß an Stelle eines Halogenphosphoniumkations (11a) und Halogenidanions (Schritt a) zunächst ein Ionenpaar aus Halogenphosphoniumkation und Carbeniatanion (11) entsteht,⁷³⁾ (Schritt b) das dann je nach den Reaktionsbedingungen weiterreagiert.

72) H. Hoffmann, H.J. Diehr, Ang. Chem. 76, 944 (1964)

73) R.N. Haszledine, B.O. West, J. Amer. chem. Soc. 1956, 3631



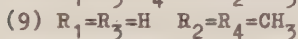
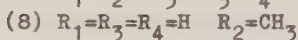
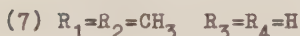
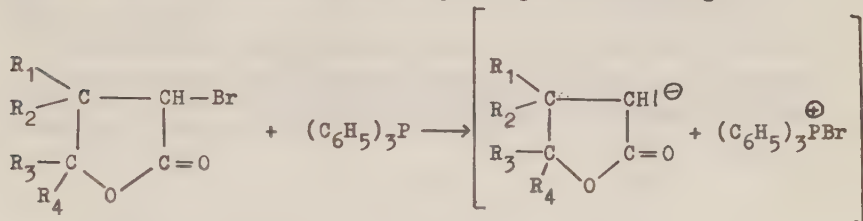
Begünstigt wird die Phosphoniumsalzbildung zweiter Art durch mesomeriefähige Gruppen R_1, R_2 und R_3 , da in diesem Fall das Carbeniatanion durch Ladungsdelokalisierung stabilisiert wird.

Prinzipiell wären alle in dieser Arbeit verwendeten α -Halogen-Lactone zu einer Phosphoniumsalzbildung zweiter Art befähigt, da die benachbarte $\text{C}=\text{O}$ Gruppe das freie Elektronenpaar durch Mesomerie stabilisieren kann. Beim unsubstituierten Lacton (1) tritt keine solche Reaktion ein, und das α -Brom- δ -Valerolacton (3) bildet zum überwiegenden Teil das normale Phosphoniumsalz. Worauf ist bei den übrigen Lactonen (7, 8 und 9) die Phosphoniumsalzbildung 2. Art zurückzuführen?

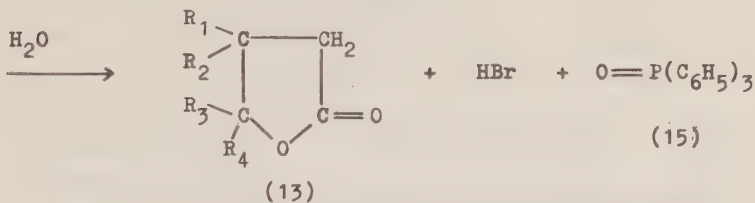
Eine Modellbetrachtung der fraglichen Verbindungen zeigt, daß die voluminösen Alkylsubstituenten in β - und δ -Stellung einen $\text{S}_{\text{N}}2$ Angriff des Triphenylphosphins auf die α -Position des Lactons stark behindern, so daß nur ein direkter Angriff auf das Halogen übrig bleibt. Den stärksten Effekt haben β -ständige Alkylgruppen. Deshalb findet beim α -Brom- $\beta\beta$ -Dimethyl- δ -Butyrolacton (7), α -Brom- β -Methyl- δ -Methyl- δ -Butyrolacton (9) und β -Methyl- δ -Butyrolacton (8) nur Salzbildung zweiter Art statt. Unter diesem Gesichtspunkt

wird auch die schlechte Ausbeute an Phosphoniumsalz im Falle des γ,γ -disubstituierten Bromlactons (4) verständlich. Die beiden Reste schirmen das α -ständige C-Atom so stark ab, daß praktisch keine SN_2 -Reaktion und damit keine normale Phosphoniumsalzbildung eintreten kann.

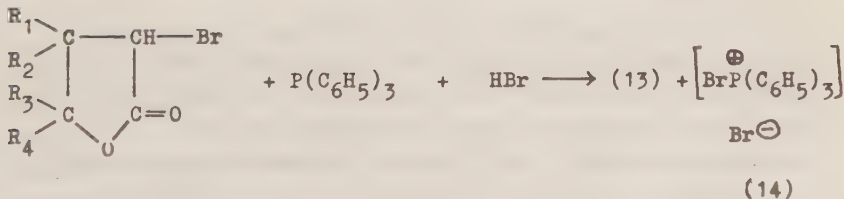
Den Mechanismus der Phosphoniumsalzbildung, zweiter Art bei substituierten Brom-Lactonen zeigt folgende Gleichung:



(12)



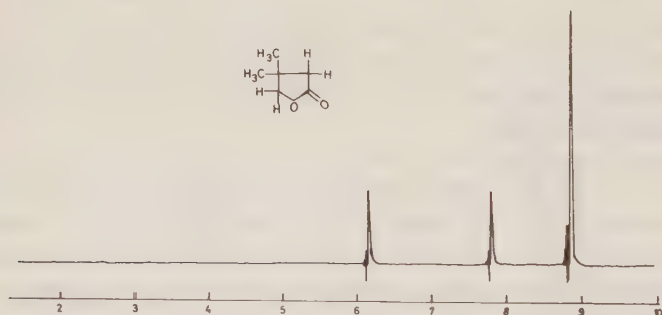
(15)



Da nicht in absolutem Benzol gearbeitet wurde, reagiert das

Halogenphosphoniumkation mit vorhandenem Wasser zu HBr und Phosphinoxid,⁷⁴⁾ während aus dem Carbeniumion (12) das enthalogenierte Lacton (13) entsteht. Der Bromwasserstoff reagiert mit weiterem Bromlacton bei Gegenwart von Triphenylphosphin zu enthalogeniertem Lacton (13) und Triphenylphosphindibromid (14). Als Endprodukte der Reaktion findet man dann enthalogeniertes Lacton (13), Triphenylphosphinoxid (15), und Triphenylphosphindibromid (14).

Für die Richtigkeit der Strukturen der enthalogenierten Lactone (13) sei noch kurz als Beispiel das NMR-Spektrum von β,β -Dimethyl- γ -Butyrolacton diskutiert:



NMR-Spektrum von β,β -Dimethyl- γ -Butyrolacton

Es zeigt drei Singulets bei 6,2; 7,9 und 8,9 ppm, die in dieser Reihenfolge den γ - und α -ständigen Wasserstoffen, sowie den Protonen der beiden Methylgruppen entsprechen. Die γ -ständigen Wasserstoffe erscheinen bei tieferem Feld als die α -ständigen, da sie durch die unmittelbare Nachbarschaft des Sauerstoffs stärker entschirmt sind.

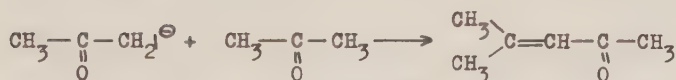
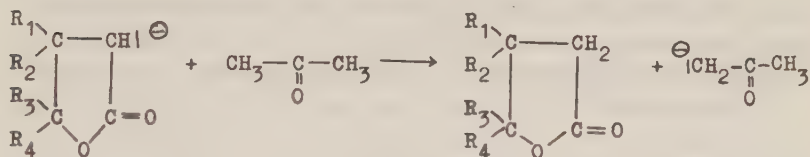
74) L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959)

Tabelle 1: Ergebnisse der Umsetzung von α -Bromlactonen mit Triphenylphosphin und der thermischen Zersetzung der α -Triphenyl- $[\gamma$ -butyrolacton] -phosphoniumbromide

Eingesetztes Bromlacton	Reaktionsprodukt mit Triphenylphosphin	Thermische Zersetzungsprodukte der Lactonphosphoniumsalze
$ \begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - C - CH - Br \\ \\ R_3 \\ \\ R_4 - C - O - C = O \end{array} $	$R' = C_6H_5$	$R = C_6H_5$
α -Brom- γ -Butyrolacton $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ (1)	$ \begin{array}{c} CH_2 - CH - PR_3^+ Br^- \\ \quad \\ CH_2 \quad C = O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} $ (1a)	$ \begin{array}{c} CH_2 \diagup CH - PR_3^+ Br^- \\ \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} $ (2)
α -Brom- γ -Methyl- γ -Butyrolacton $R_1 = R_2 = R_3 = H$ $R_4 = CH_3$ (3)	$ \begin{array}{c} H_2C - CH - PR_3^+ Br^- \\ \quad \\ H_3C - HC \quad C = O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} $ (3a)	$ \begin{array}{c} CH_2 \diagup CH - PR_3^+ Br^- \\ \quad \diagdown \\ H_3C - CH \end{array} $ (10)
α -Brom- γ -Methyl- γ -Äthyl- γ -Butyrolacton $R_1 R_2 = H$ $R_3 = CH_3$ $R_4 = C_2H_5$ (4)	$ \begin{array}{c} H_2C - CH - PR_3^+ Br^- \\ \quad \\ H_3C - C \quad C = O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_5C_2 \quad O \end{array} $ (4a)	
α -Brom- γ -Phenyl- γ -Butyrolacton $R_1 = R_2 = R_3 = H$ $R_4 = C_6H_5$ (5)	$ \begin{array}{c} H_2C - CH - PR_3^+ Br^- \\ \quad \\ HC \quad C = O \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_5H_6 \quad O \end{array} $ (4a)	Hoffmann-Abbau $ \begin{array}{c} CH = CH \\ \quad \\ C_6H_5 - CH \quad C = O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} $ $(HPR_3^+) Br^-$

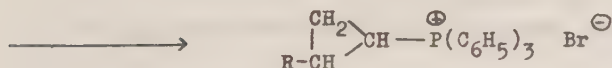
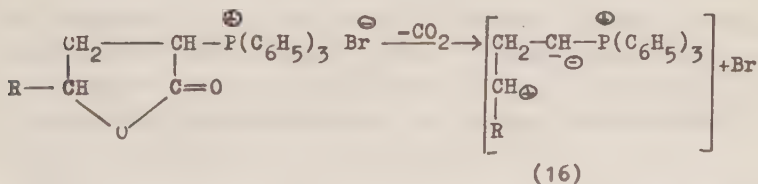
α -Brom- β -Phenyl- γ -Butyrolacton $R_1=R_3=R_4=H$ $R_2=C_6H_5$ (6)	Eliminierung $\begin{array}{c} C_6H_5 - C = CH \\ \quad \quad \\ H_2C \quad \quad C=O \\ \quad \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \quad O \end{array}$ $\oplus$ $\ominus$ $(HPR'_3)Br$	_____
α -Brom- $\beta\beta$ -Dime- thyl- γ -Butyrolac- ton $R_1=R_2=CH_3$ $R_3=R_4=H$ (7)	Phosphoniumsalz- bildung 2.Art	_____
α -Brom- β -Methyl- γ -Butyrolacton $R_1=R_3=R_4=H$ $R_2=CH_3$ (8)	Phosphoniumsalz- bildung 2. Art	_____
α -Brom- β -Methyl- γ -Butyrolacton $R_1=R_3=H$ $R_2=R_4=CH_3$ (9)	Phosphoniumsalz- bildung 2.Art	_____

Führt man die Reaktion der Salzbildung nicht in Benzol, sondern in Aceton durch, so isoliert man als weiteres Produkt Mesityloxyd. Dies kann nur so erklärt werden, daß das entstehende Carbeniatanion als Base so stark ist, daß es beim Aceton eine Kondensation auslöst.



c) Zersetzung der Phosphoniumsalze

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, zersetzen sich von den Phosphoniumsalzen nur 1a und 3a zu den gewünschten Dreiringsalzen. Es darf dabei angenommen werden, daß der Pyrolysemechanismus über eine Ylid-Zwischenstufe (16) verläuft.



R = H, CH₃

fiziert wurde.

Das Phosphoniumsalz (4a), das nur in minimaler Ausbeute erhalten wurde, zersetzt sich am Schmelzpunkt. Es entstanden große Mengen Triphenylphosphin. Ein Phosphoniumsalz konnte nicht nachgewiesen werden. Das Zersetzungsprodukt des Lactonteiles war wegen der geringen Mengen nicht isolierbar.

Aus den Zersetzungsreaktionen ist zu ersehen, daß die Pyrolysereaktion zu den Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromiden stark von den Substituenten abhängig ist. Sie führt nur im unsubstituierten (1a) und mono-alkylierten (3a) Fall zum Ziel, und hier nur dann, wenn der Alkylsubstituent die γ -Stellung im Lacton besetzt.

Befindet sich an Stelle eines Alkylsubstituenten ein Phenylring in γ -Stellung des Lactons (5a), so ist einerseits durch den Elektronenzug des aromatischen Ringes die CO_2 -Abspaltung erschwert, andererseits das in β -Stellung zur C=O Gruppe befindliche Wasserstoffatom so stark beweglich, daß die Energieschwelle für die Abspaltungsreaktion von Triphenylphosphinhydrobromid leichter überwunden wird, als die entsprechende Energiebarriere für die Decarboxylierung. Das bedeutet, daß beim Erwärmen des α -Triphenyl- $[\gamma$ -Phenyl- γ -butyrolacton]-phosphoniumbromids die Abspaltung von Triphenylphosphinhydrobromid bei niedrigerer Temperatur eintritt als die Decarboxylierung, so daß letztlich nur γ -Phenyl- β -Butenolid (17) und Triphenylphosphinhydrobromid gebildet werden.

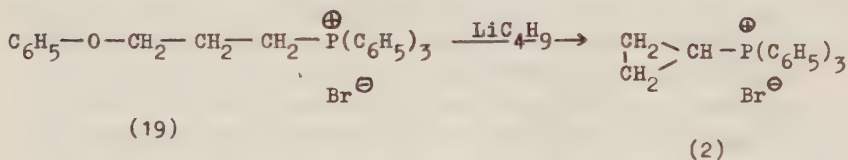
In den Fällen, da sich der Dreiring bildet (1a, 3a), besticht die Reaktion jedoch durch hohe Gesamtausbeuten.

Kurz nach Veröffentlichung eines Teiles dieser Arbeit⁷⁷⁾ ist es verschiedenen Arbeitskreisen gelungen, das unsubstituierte

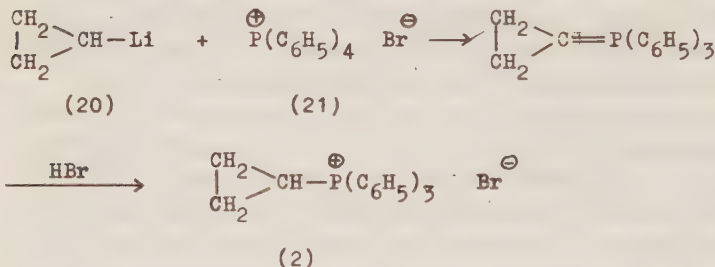
77) H.J. Bestmann, T. Denzel, Tetrahedron Letters 30 3591 (1966)

te Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid auf anderem Wege darzustellen, wenngleich auch mit schlechteren Ausbeuten.

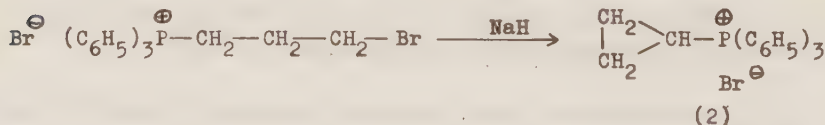
So erhielten Schweizer und Thompson⁷⁸⁾ das Dreiringsalz (2) in 18% iger Ausbeute, indem sie auf das Salz (19) Butyllithium einwirken ließen.



Longgone und Doyle⁷⁹⁾ gelang die Darstellung des Salzes (2) aus Cyclopropyllithium (20) und Tetraphenylphosphoniumbromid (21), durch anschließende Zugabe von HBr.



Mittels Ringschluß durch Umylidierung stellte ein japanischer Arbeitskreis den Dreiring (2) her.⁷⁶⁾



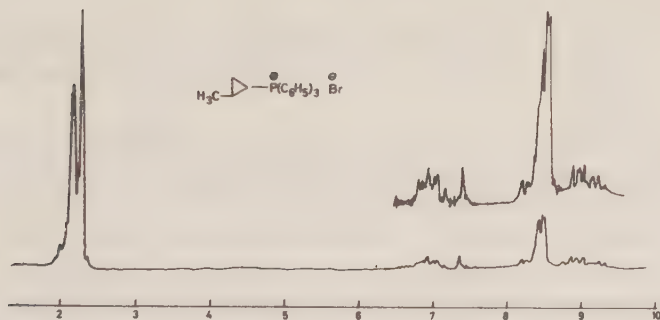
78) E.E. Schweizer, J.G. Thompson, Chem. Comm. 1966, 666

79) D.T. Longgone, R.R. Doyle, Chem. Comm. 1967, 300

In ähnlicher Weise gelang die Reaktion mit NaOH als Base, an Stelle des Natriumhydrids und in wässriger Lösung.⁷⁵⁾

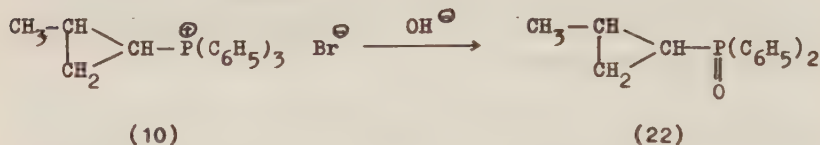
Die Struktur des Methyl-cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromids (10) ist durch das IR- und NMR-Spektrum, sowie durch die Analyse gesichert.

Das NMR-Spektrum zeigt stark aufgespaltene Multipletts bei 2,3; 6,9; 7,35; 8,4 und 9,0 ppm. Die Signale entsprechen in dieser Reihenfolge den aromatischen Protonen der Triphenylphosphingruppe, dem hierzu α -ständigen Cyclopropanproton, das durch den induktiven Effekt der Phosphingruppe soweit nach schwächerem Feld verschoben ist. Es folgen die übrigen Cyclopropanprotonen, die nicht mehr eindeutig zuzuordnen sind. Der Methylgruppe entspricht ein schwaches Dublett bei 8,45 ppm.

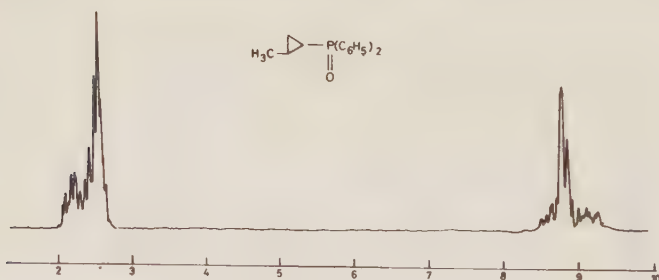


NMR-Spektrum des 2-Methyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromids

Dieses Spektrum vereinfacht sich, wenn das Salz (10) mit Alkalien zum 2-Methyl-cyclopropyl-1-diphenylphosphinoxyd (22) verseift wird.



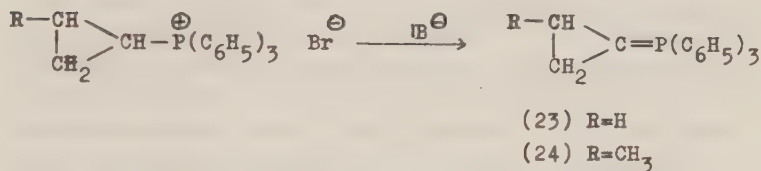
Jetzt tritt für die Methylcyclopropyl-Gruppe nur ein einziges Multiplett auf, das sich von 8,4-9,4 ppm erstreckt. Das Aromatensignal liegt bei 2,0-2,7 ppm.



NMR-Spektrum von 2-Methyl-cyclopropyl-1-diphenyl-phosphinoxyd

2.) Darstellung des Cyclopropylden- und 2-Methyl-cyclopropylden-1-triphenylphosphorans

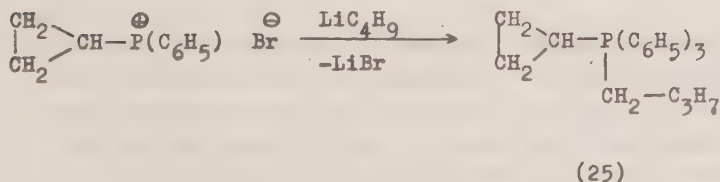
Im Cyclopropyl- und 2-Methyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid ist das α -ständige Proton genügend acid, um mit Basen zu reagieren. Man erhält dann die entsprechenden Ylide (23 und 24).

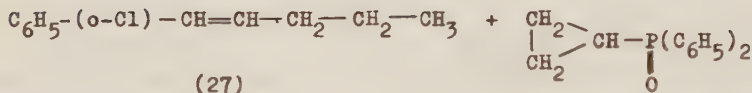
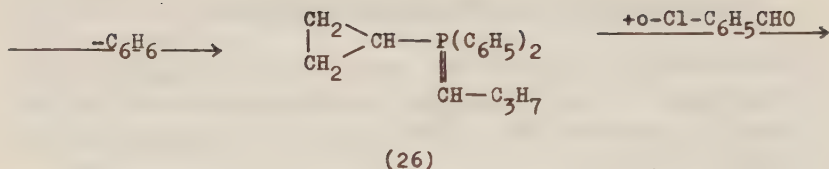


Als Basen eignen sich besonders das Lithiumphenyl, das Methylsulfinylcarbanion, sowie Kalium-t.butylat. Gearbeitet wird in absoluten Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrahydrofuran, oder Äther.

Ungeeignet sind Lithiumbutyl, Natriumamid, sowie in manchen Fällen Kalium-t.butylat.

Benützt man Lithiumbutyl als Base, so lagert es sich an den Phosphor unter Ausbildung eines pentavalenten Übergangszustandes (25) an,^{33,34}) Die α -ständigen Butylprotonen sind nun stärker acid als das α -ständige Cyclopropanproton. Die nachfolgende Benzolabspaltung führt somit nicht zum Cyclopropyl-ylid, sondern zum Butyliden-cyclopropyl-diphenylphosphoran (26)





Diese Reaktionsfolge wird durch Zugabe von o-Cl-Benzaldehyd zu der tiefroten Ylidlösung bewiesen. Unter Entfärbung bildet sich das 1-(o-Chlor-Phenyl)-penten-1 (27) in 72% iger Ausbeute und das entsprechende Cyclopropyldiphenylphosphinoxyd. Nach dem gaschromatographischen Reinigen der Verbindung an einer 6m Chromosorb/Reoplex Säule bei 195°C treffen alle durchgeführten Strukturbeweise zu. Vergleichssubstanz wurde durch Wittig-Reaktion von o-Cl-Benzaldehyd mit Butylidendiphenylphosphoran gewonnen.⁴⁶⁾

Der Grund, warum sich das Cyclopropyldiphenylphosphoran nicht bildet, läßt sich qualitativ mit der von Brown und Gerstein entwickelten 1-Strain Theorie²⁾ erfassen:

Für das entstehende Dreiringylid gibt es zwei Möglichkeiten der Stabilisierung, die abhängig sind von der Hybridisierung des zum Phosphor α -ständigen C-Atoms.

1.) Am günstigsten wäre eine sp^2 -Hybridisierung. Das freie Elektronenpaar befindet sich dann in einem p-Orbital, das durch Überlappung mit einem d-Orbital des Phosphors eine $p_\pi d_\pi$ -Bindung ausbilden könnte. Dadurch würde das Molekül eingeebnet, und eine maximale Stabilisierung erreicht.

Nach der 1-Strain-Theorie ist jedoch am Dreiring eine reine sp^2 Hybridisierung mit einem großen Spannungszuwachs verbunden. (vgl. Seite 6)

2.) Das α -C-Atom könnte pyramidal gebaut sein. In diesem Fall besetzt das freie Elektronenpaar ein sp^3 -Orbital. Dieses kann mit einem d-Orbital des Phosphors durch Überlappung zur Stabilität des Moleküls beitragen. Wegen der räumlichen Lage der Orbitale ist hier eine maximale Überlappung nicht möglich, und der Gewinn an Stabilisierungsenergie wäre nur gering. (Außerdem liegt im Dreiring keine reine sp^3 -Hybridisierung vor. Infolge der besonderen Bindungsverhältnisse haben "Exo"-Bindungen mehr s-Charakter (32%) und die C-C Bindungen einen erhöhten p-Anteil)

Diesen energetisch ungünstigen Verhältnissen weicht das Molekül aus, indem sich das Cyclopropyl-butyliden-diphenylphosphoran (26) bildet. Das α -C-Atom der Butyl-Gruppe ist durch keinerlei Energiebarrieren gehindert eine reine sp^2 -Hybridisierung und damit eine maximale Überlappung einzugehen.

Diese Erklärung ist auch der Grund dafür, warum das α -ständige Cyclopropanproton entgegen allen Erwartungen eine so geringe Acidität aufweist.

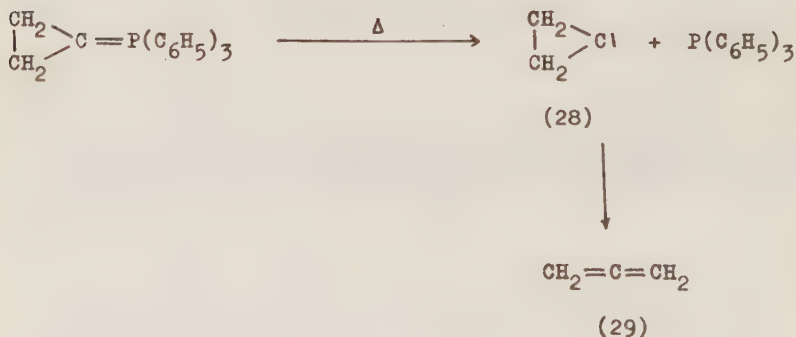
Das 2-Methyl-cyclopropyliden-1-triphenylphosphoran (24) und das Cyclopropyliden-triphenylphosphoran (23) sind beide tiefrote Verbindungen, die gegen Feuchtigkeit empfindlich sind.

3.) Reaktionen des 2-methyl-cyclopropyliden und Cyclopropyliden-triphenylphosphorans

a) Thermische Zersetzung des Cyclopropylidentriphenylphosphorans

Das Ylid wird mittels einer Lithiumphenyllösung in absolutem Äther hergestellt. Nach dem Abziehen des Äthers wird im Stickstoffstrom aufgeheizt. Bei ungefähr 150-200°C erfolgt Zersetzung. Im Zersetzungsrückstand konnte durch Tüpfelreaktion⁸⁰⁾ Triphenylphosphin in großer Menge nachgewiesen werden. Die durch den Stickstoffstrom in eine Kühlfalle übergetriebene Flüssigkeit wird gaschromatographisch untersucht. Sie hat einen sehr niederen Siedepunkt und erweist sich als Allen. (29) Allen aus 2.3-Dichlorpropen dargestellt, hatte die gleiche Retentionszeit. Auch bei gemeinsamer Einspritzung tritt keine Aufspaltung im Allenpeak ein.

Vermutlich bildet sich analog den Arbeiten von Wittig⁸¹⁾ und Trippett⁸²⁾, zunächst unter Abspaltung von Triphenylphosphin ein Carben (28), das sich sofort zum Allen (29) umlagert.



80) H.J. Bestmann, H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 15 (1964)

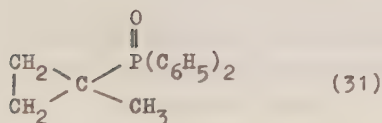
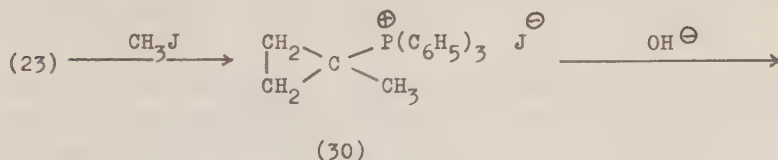
81) G. Wittig, W. Böll, Chem. Ber. 95, 2526 (1962)

82) S. Trippett, Proc. chem. Soc. 1963, 19

Eine ganz ähnliche Reaktion hat Mullen gefunden⁸¹⁾, Er konnte ein Cyclopropylidenketen darstellen, das sofort CO verliert und über das Cyclopropylidencarben zum Allen isomerisiert. Die gleiche Isomerisierung des Cyclopropylidencarbens zum Allen wurde bei der Zersetzung des Diazocyclopropans beobachtet.⁸³⁾

b) Alkylierung des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans

Versetzt man das Ylid (23) tropfenweise mit der äquivalenten Menge an Methyljodid, so fällt das entsprechende Phosphoniumsalz (30) aus. Sein NMR-Spektrum und die Analyse stimmen mit der Struktur überein.



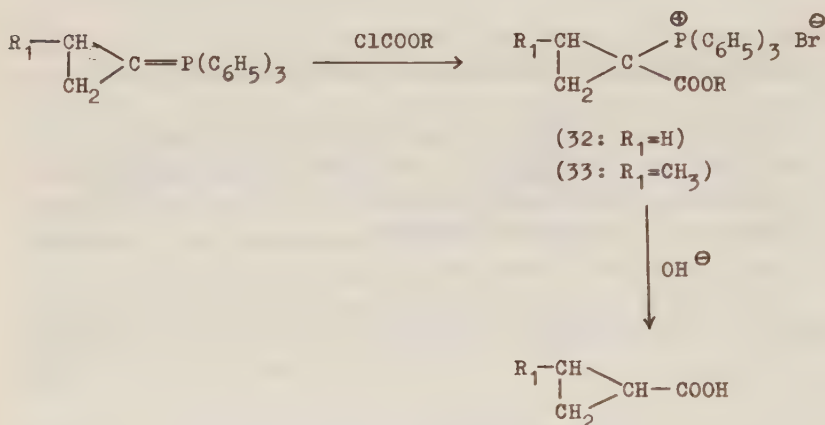
Durch Verseifung bildet sich aus dem Phosphoniumjodid (30) das 1-Methyl-cyclopropyl-1-diphenylphosphinoxid (31). Völlig analog reagieren die homologen Alkylhalogenide.

c) Umsetzung der Ylide mit Chlorameisensäureester

Die Ylide (23,24) werden mit Lithiumphenyl hergestellt. Gibt man eine äquivalente Menge Chlorameisensäureester zu, so fallen die Phosphoniumsalze (32,33) aus. Sie werden als ölige

83) H. Shechter, Abstract of Papers presented at the 141st Meeting of the American Chemical Society, Washington 1962

Produkte isoliert. Während das unsubstituierte Salz (32) in das kristalline Jodid übergeführt werden konnte, wurde bei dem Salz (33) mit Kaliumjodid ebenfalls nur öliges Produkt erhalten.



Beim alkalischen Verseifen bilden sich aus den Salzen (32 und 33) die Carbonsäuren in hoher Ausbeute. Gleichzeitig entsteht Triphenylphosphinoxid, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

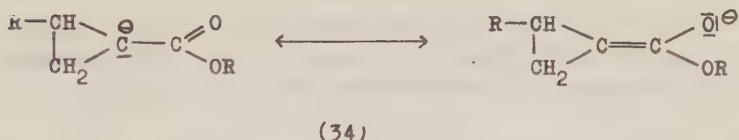
Bei der Verseifung muß im Übergangszustand eine Mesomerie zwischen den beiden Resonanzstrukturen (34) angenommen werden. Würde diese Resonanz nicht eintreten, so müßte als besser stabilisiertes System Benzol aus dem Molekül austreten.^{84,85,86)} Damit konnte die Arbeit von Piehl und

84) J. Meisenheimer, J. Caspar, M. Hönig, W. Lauter, M. Lichtenstatt, W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926)

85) G.W. Fenton, C.K. Ingold, J. chem. Soc. 1929, 2342

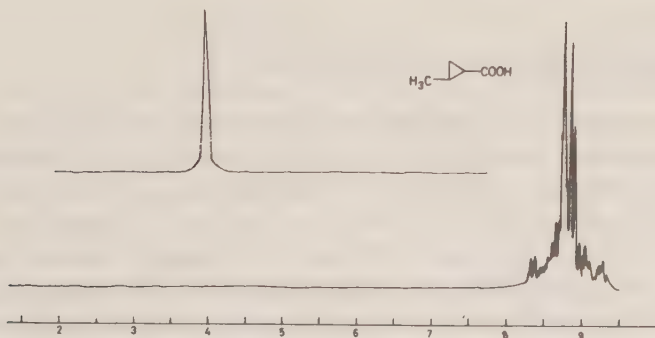
86) C.A. Vander Werf, W.E. Mc. Ewen, M. Zanger, J. Amer. chem. Soc. 81, 3806 (1959)

Brown⁵⁾ widerlegt werden, die eine derartige Mesomerie infolge der Ringspannung nicht für möglich hielten.



Die Struktur der entstandenen Carbonsäuren wurde durch die NMR-Spektren bewiesen. Das Spektrum der Cyclopropan-carbonsäure wies bei 9 ppm ein Multiplett, entsprechend den Cyclopropanprotonen und bei -2 ppm ein Singulet auf, das dem Säureproton zuzuschreiben ist.

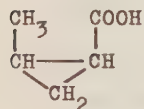
Die 2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure zeigt ein ähnliches Spektrum. Das Multiplett bei 8,8 ppm gehört den Cyclopropanprotonen an, während die Methylgruppe bei 8,85 ppm als schwaches Dublett mit der Kopplungskonstante von ung. 8,8 Hz erscheint. Das Säureproton liegt bei 0,5 ppm.



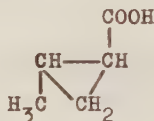
NMR-Spektrum der 2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure

Die Verseifung der beiden Phosphoniumsalze (32) und (33) stellt eine gute Methode dar, um Cyclopropan- und 2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure zu gewinnen.

Die 2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure sollte sich eigentlich aus den beiden Cis-Trans Isomeren (35), (36) zusammensetzen. Die gaschromatographische Untersuchung der Säure,



(35)

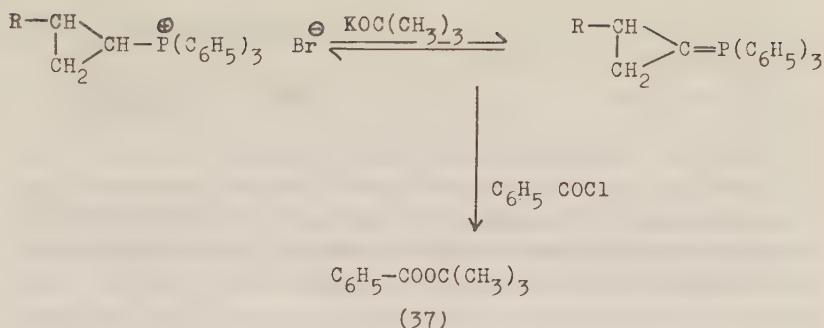


(36)

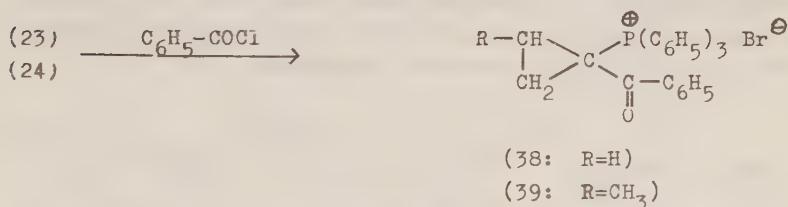
die zu diesem Zweck mit Diäzomethan verestert wurde, zeigte jedoch keine Aufspaltung des Esterpeaks. trotzdem bestehen Zweifel über die sterische Reinheit der Verbindung, da bei der später beschriebenen Gewinnung des 2-Methyl-Cyclopropyl-1-Phenylketons Cis-Trans Isomere aufgefunden wurden, und diese Reaktion nach dem gleichen Mechanismus wie hier abläuft.

d) Benzoylierung mit Benzoylchlorid

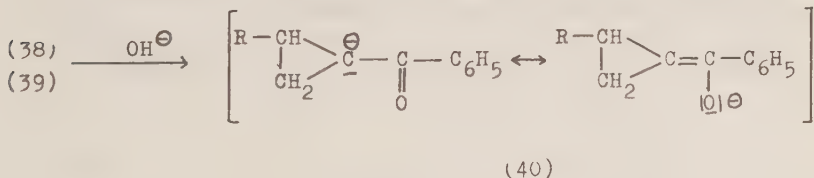
Will man die beiden Ylide (23) und (24) mit Benzoylchlorid umsetzen, so darf als Base Kalium-t.butylat nicht verwendet werden. In diesem Falle nämlich reagiert das Benzoylchlorid schneller mit Kalium-t. Butylat, so daß das Gleichgewicht zwischen Ylid und tert. Butylat ständig auf Seite des Ausgangssalzes verschoben wird. Als Endprodukte der Reaktion treten dann Ausgangssalz und Benzoesäure-tert.butylester (37) auf. Das Vorliegen des Esters wurde durch Herstellung von Vergleichssubstanz bewiesen.

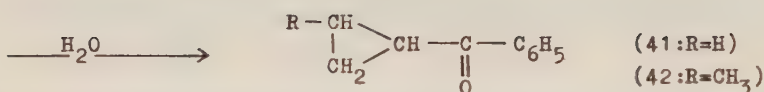


Benützt man dagegen Lithiumphenyl als Base, so erfolgt Benzoylierung. Die Phosphoniumsalze (38) und (39) fallen aus und werden als Öle isoliert. Die Ausbeute an öligem Produkt beträgt über 90 %



Durch Verseifung der öligen Salze (38) und (39) mit wässrigen Alkalien unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhält man über das Carbanion (40) die entsprechenden Ketone (41) und (42). Unterläßt man das sofortige Einleiten von Wasserdampf, so sind die Ausbeuten infolge Sekundärreaktion der Ketone mit den Alkalien beträchtlich geringer.

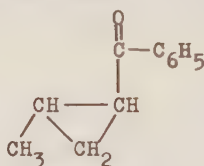
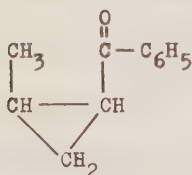




Auch hier muß im Carbanion (40) zwischen den beiden Grenzstrukturen eine Mesomerie, ähnlich der bei der Entstehung der Cyclopropan-carbonsäure, angenommen werden.

Die Struktur der Ketone steht im Einklang mit den IR- und NMR-Spektren, sowie mit dem Analysenergebnis.

Ebenso wie die 2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure sollte das Keton (42) als Cis-Trans Isomerenpaar vorliegen, da ja bei dem im Übergangszustand auftretenden Carbanion freie Drehbarkeit herrscht. In gleicher Weise könnte das bei der Entstehung der Ketone vorliegende alkalische Medium die Isomerisierung über das Carbanion veranlassen.

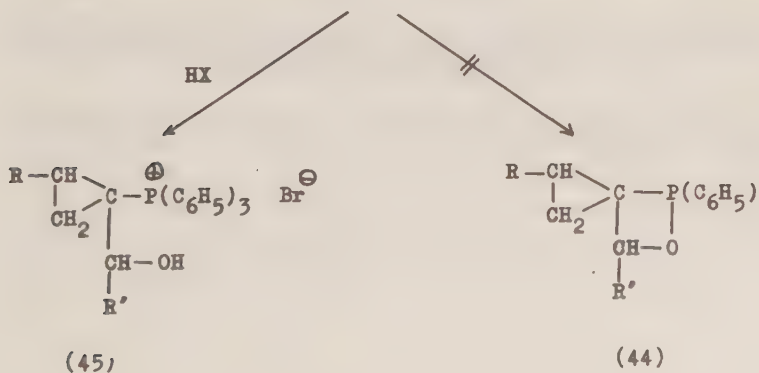
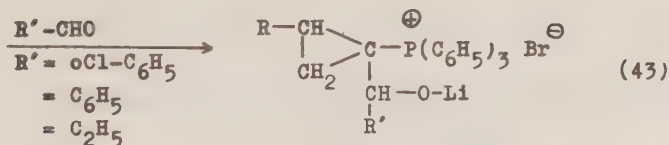
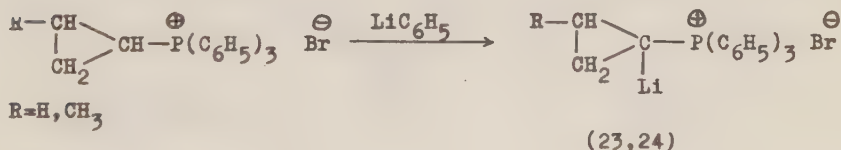


Die Untersuchung am Gaschromatographen mit einer 3m Glasperlensäule, die mit 10% Ucon belegt ist, führt zu einem klaren Beweis für die Gegenwart der beiden Isomeren, die zu ungefähr gleichen Teilen vorliegen.

e) Die Wittig-Reaktion

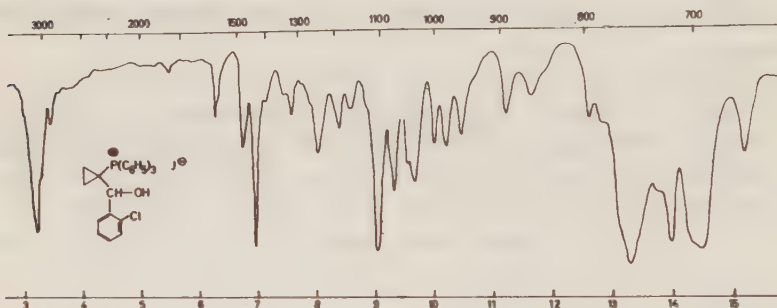
α) Abfangen der Betaine

Stellt man die Ylide mit Hilfe von Lithiumphenyl als Base her, und tropft zu der Lösung einen Aldehyd zu, so führt die Reaktion nur bis zum Betain. Durch das in Lösung befindliche Lithiumhalogenid wird sowohl das Ylid (23) und (24), als auch das Betain (43) stabilisiert.⁴²⁾ Dieses stabilisierte Betain ist praktisch nicht dissoziiert, so daß sich der Vierring-Übergangszustand (44) nicht ausbilden kann, und die Reaktion auf der Stufe des Betains (43) stehen bleibt.



Durch Zugabe von Säure kann das Betain als Phosphoniumsalz (45) abgefangen werden.

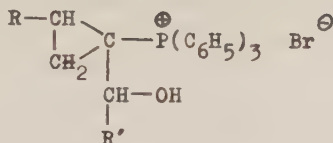
Diese Phosphoniumsalze sind kristallin und lassen sich gut reinigen. Die Struktur ist durch die CH-Analyse, sowie dem IR-Spektrum gesichert. Im IR-Spektrum ist die Carbonylbande des Aldehyds verschwunden, dafür tritt eine starke OH-Schwingung auf.



IR-Spektrum von Cyclopropyl-1-[(Hydroxy, o-chlorophenyl)-Methyl]-
-1-triphenylphosphoniumbromid

Die Reaktion wurde mit verschiedenen Aldehyden durchgeführt.
 (Tab.2)

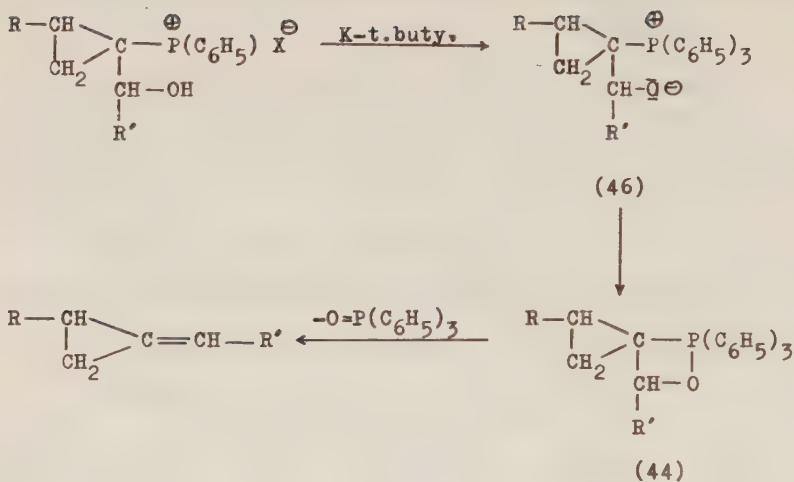
Tab. 2: Durch HBr stabilisierte Betaine der allgemeinen Struktur:



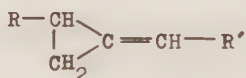
R	R'	Ausbeute an Phosphoniumsalz (45) in %	Smp.
H	C ₆ H ₅	75	138°
H	o-Cl-C ₆ H ₅	88	231°
H	CH ₂ CH ₃	83	229° (Jodid)
CH ₃	CH ₂ CH ₃	79	199

β) Darstellung der Methylcyclopropylden- und Cyclopropylden-Verbindungen

Behandelt man die mit HBr stabilisierten Betaine (45) mit Kalium-t.butylat in absolutem t.-Butanol, so tritt fast augenblicklich Zerfall in die Wittigkomponenten, Olefin und Phosphinoxyd, ein. Das t. Butylat spaltet zunächst HBr aus den Phosphoniumsalzen (45) ab, so daß das freie Betain (46) entsteht. Der Vierringübergangszustand kann nun eingenommen werden und Zerfall eintreten. Die Reaktion verläuft mit sehr guten Ausbeuten (Tab.3)



Tab. 3: Ausbeuten und Siedepunkte der Alkyliden- und Arylidencyclopropane

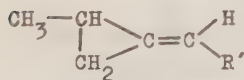


R	R'	Ausbeute an Olefin in %	Sdp.
H	C ₆ H ₅	67	57,5°/0,1 mm
H	o-Cl-C ₆ H ₅	68	98°/0,8 mm
H	CH ₂ CH ₃	60	72°
H ₃ C	CH ₃ CH ₂	63	80°

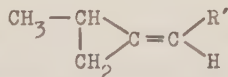
Im Falle $R' = C_2H_5$ darf nicht in t. Butanol gearbeitet werden, da hier das entstehende Olefin annähernd den gleichen Siedepunkt besitzt wie der Alkohol, und deshalb eine Trennung nur schwer möglich ist. Aus diesem Grunde wird das Phosphoniumsalz (45, $R = H$, $R' = C_2H_5$) im Kugelrohr zusammen mit kalium-t. butylat über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Bei leichtem Vakuum sammelt sich dann in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage das Olefin neben wenig t. Butanol an. Dieses Gemisch kann leicht gaschromatographisch an einer Siliconölsäule aufgetrennt werden.

Zur Gewinnung der Olefine kann auch noch auf andere Weise verfahren werden. Die Reaktion wird in einem hochsiedenden Lösungsmittel, wie z.B. Diglym, durchgeführt. Bei etwa $100^\circ C$ und leichtem Vakuum trennt man ungefähr 50 ml Flüssigkeit ab. Diese enthält dann das Olefin, etwas tert. Butanol und Diglym. Am Gaschromatographen läßt sich dieses Gemisch gut trennen.

Die gaschromatographische Analyse der Olefine im Falle $R = CH_3$ zeigt die Anwesenheit der beiden Cis-Trans-Isomeren (47) und (48) zu etwa gleichen Teilen.



(47)

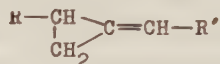


(48)

Bei Durchführung der Wittig-Reaktion unter Verwendung von kalium-t. butylat zur Herstellung der Ylide, reagieren die zugegebenen Aldehyde sofort bis zum Olefin. Die Betainzwischenstufe (46) wird so schnell durchlaufen, daß sie nicht beobachtet werden kann. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man die Olefine durch Destillation.

In ihren Kernresonanzspektren zeigen sämtliche Olefine Ähnlichkeiten (Tab. 4). Die Protonen der Methylgruppe am Dreiring bei $R=CH_3$ fallen mit den Cyclopropanprotonen zusammen.

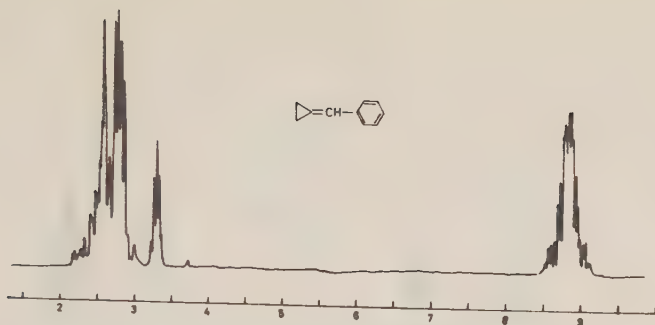
Tab. 4: Kernresonanzdaten der Olefine



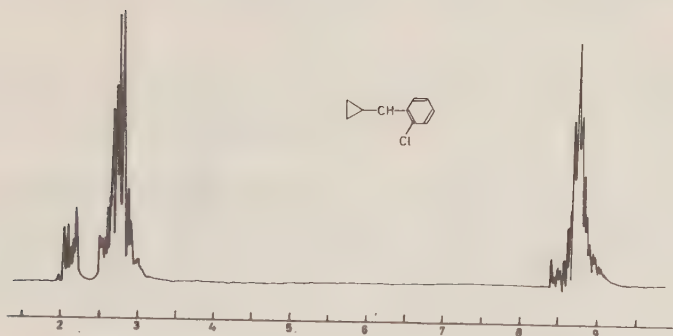
Olefin		Cyclopropanprotonen	Olefinische Pro-	R'-Protonen
R	R'	in ppm	tonen in ppm	in ppm
H	C ₆ H ₅	8,4-9,15	3,2-2,45	2,4-3,05
H	o-ClC ₆ H ₅	8,4-9,15	2,0-2,2	2,5-3,0
H	C ₂ H ₅	8,8-9,2	4,15-4,55	7,6-8,1
CH ₃	C ₂ H ₅	8,7-9,15	4,15-4,55	7,6-8,15 9,3-9,6
CH ₃	C ₆ H ₅	8,2-9,4	3,25-3,45	2,5-3,05

Auffallend ist die Lage der olefinischen Protonen des o-Cl-Benzylidencyclopropans ($R=H$, $R'=o-Cl-C_6H_5$), die bei noch kleineren ppm-Werten erscheinen, als die aromatischen Protonen. Dieser Effekt ist nur durch den starken Elektronen-zug des o-ständigen Chloratoms erklärbar.

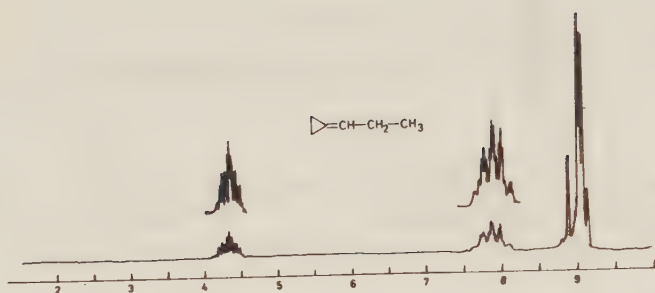
Im Falle der Cis-Trans-Isomeren bei $R=CH_3$ treten für die olefinischen Protonen zwei verschiedene Signale auf, die sich in ihrer Lage um 0,5 ppm unterscheiden. Die Aufspaltung der olefinischen Protonen führt von den in Allylstellung befindlichen Ringprotonen her.



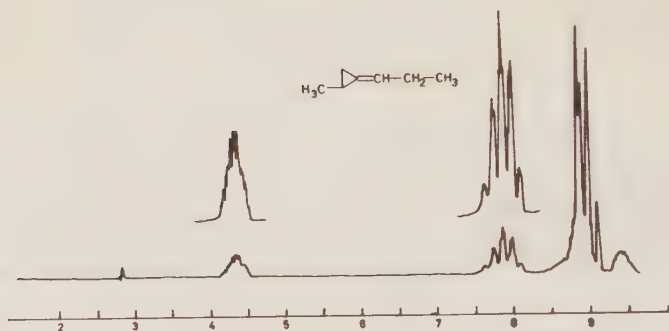
NMR-Spektrum von Benzylidencyclopropan ($R=H$, $R'=C_6H_5$)



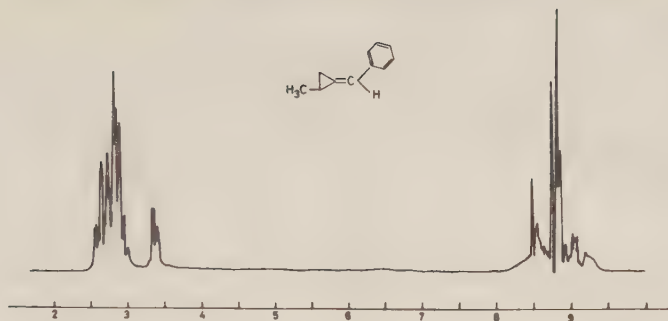
NMR-Spektrum von (o-Chlor-Phenyl)-Benzylidencyclopropan
($R=H$, $R'=o-Cl-C_6H_5$)



NMR-Spektrum von Propylidencyclopropan ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$)



NMR-Spektrum von Propyliden-2-Methyl-cyclopropan ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$)

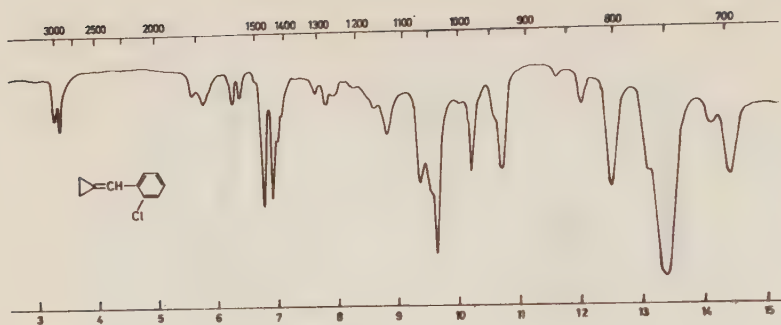


NMR-Spektrum von Benzyliden-[2-Methyl-cyclopropan] ($R=CH_3$,
 $R'=C_6H_5$)

Die IR- und Massenspektren, sowie die Analysen bestätigen die Struktur der Olefine.

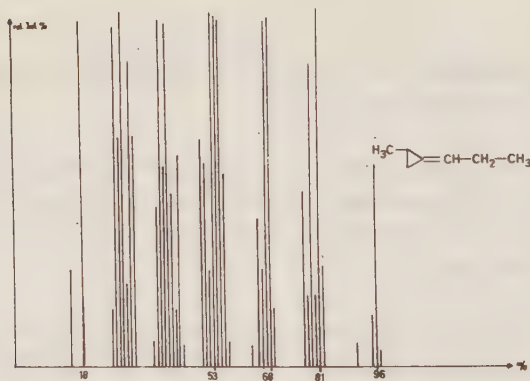
Die IR-Spektren zeigen fast alle eine sehr schwache Bande bei $5,6-5,8 \mu$, die nach Messungen von H.D. Hertzler und Bleiholder^{13,14)} für die exocyclische Doppelbindung am Dreiring charakteristisch ist.

Als Beispiel sei noch das Massenspektrum des Propyliden-2-Methylcyclopropan angeführt. Charakteristisch für das Spektrum sind vor allem die Peaks bei $M/e=96$ und 53 . Der Peak bei 96 ME entspricht dem Molekulargewicht der Verbindung, während derjenige bei 53 ME als typisches Bruchstück für den Dreiring dem Methyl-cyclopropenylkation zu-



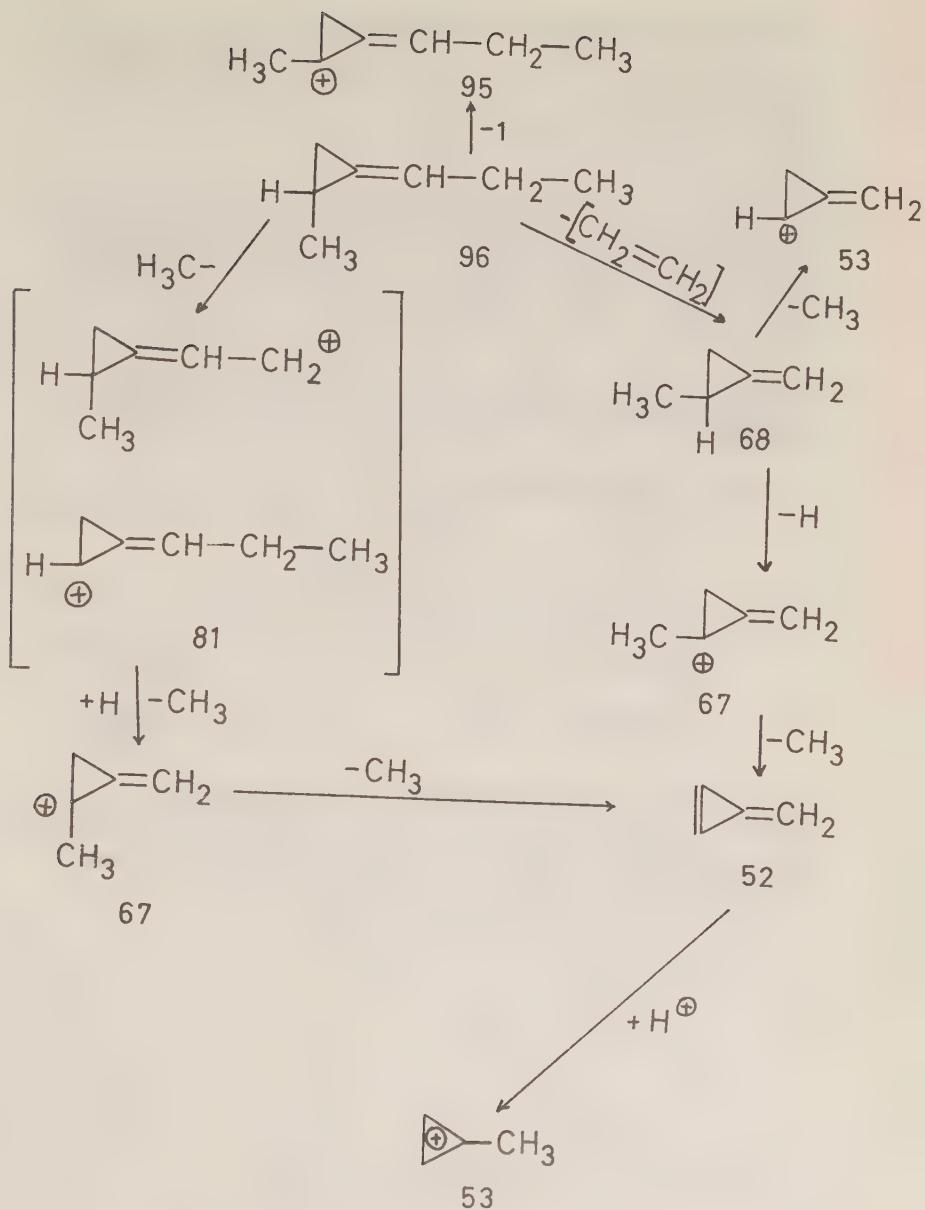
IR-Spektrum von o-Chlor-Benzylidencyclopropan

zuordnen ist.



Massenspektrum von Propyliden-2-methylcyclopropan

Die Fragmentierung ist im einzelnen der folgenden Übersicht zu entnehmen:



Fragmentierung des Methylcyclopropyliden-propans

Die Benzylidenverbindungen zeigen im UV-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei $258 \text{ m}\mu$, das recht gut mit dem wert übereinstimmt, der nach einer von Fieser ⁸⁷⁾ aufgestellten empirischen Beziehung errechnet wurde:

Nach Fieser wird bei einer Verbindung von der Art des Benzylidencyclopropans vom Absorptionswert für Styrol als dem Grundgerüst, ausgegangen, und für die verschiedenen Substituenten an der Doppelbindung empirisch aufgefundene Werte addiert:

UV-Absorption des Benzylidencyclopropans, nach Fieser berechnet:

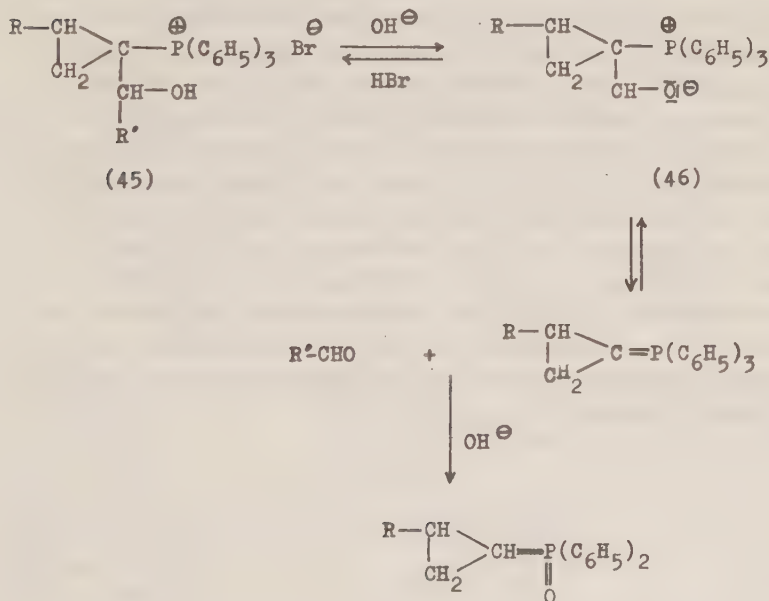
1.) Absorption des Grundgerüsts (Styrol)	244 $\text{m}\mu$
2.) Für eine exocyclische Doppel- bindung werden 5 $\text{m}\mu$ addiert	5 $\text{m}\mu$
3.) Für den Dreiring werden noch- mals 10 $\text{m}\mu$ addiert	<u>10 $\text{m}\mu$</u>
Gesamtabsorption:	<u><u>259 $\text{m}\mu$</u></u>

Als chemischen Strukturbeweis wurde die Osmiumtetroxydspaltung der Olefine durchgeführt, bei der immer der entsprechende Ausgangsaldehyd durch Dünnschichtchromatographie des 2.4-Dinitrophenylhydrazons nachgewiesen wurde.

87) L.Fieser, J. org. Chem. 15, 930 (1950)

8) Beweis für die Reversibilität der Betainbildung bei der Wittig-Reaktion

Behandelt man die Phosphoniumsalze (45) mit Basen im wässrigen Medium, so tritt kein Zerfall in die Olefine und Phosphinoxyd ein. Statt dessen isoliert man Cyclopropyldiphenylphosphinoxyd und den Ausgangsaldehyd. Dies ist nur dadurch zu erklären, daß zunächst wie mit wasserfreien Basen Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt, und das freie Betain (46) gebildet wird. Dieses muß im Gleichgewicht mit seinen Ausgangskomponenten, dem Ylid und dem Aldehyd, stehen. Das Ylid ist im wässrigen Medium jedoch nicht stabil und wird sofort zum Cyclopropyldiphenylphosphinoxyd verseift. Dadurch wird das Gleichgewicht ständig auf die Seite des Aldehyds verschoben. Nach dem Ansäuern kann dieser dann als 2.4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen werden.

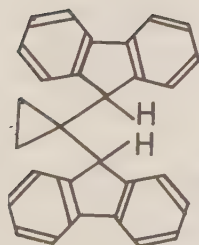
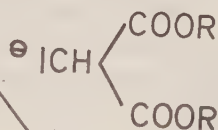
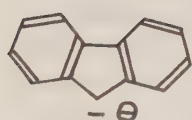
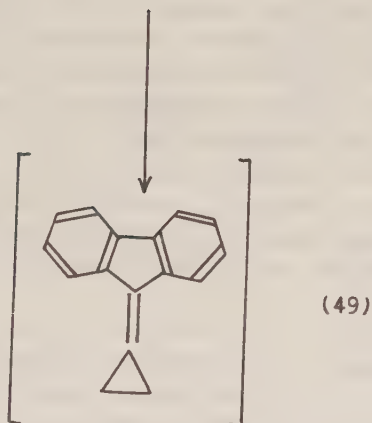
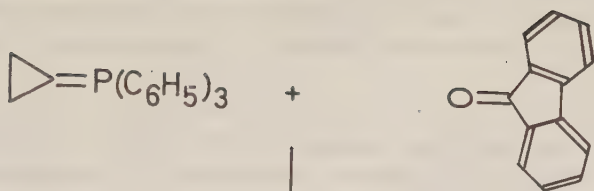


Der Grund, warum sich das im Gleichgewicht befindliche Irid leichter mit Wasser umsetzt, als daß das Betain in die Wittig-Komponenten zerfällt, kann durch Betrachtung der Bindungsverhältnisse am Dreiring plausibel erklärt werden. Bildet sich das Olefin, so muß das Dreiring-Kohlenstoffatom an der exocyclischen Doppelbindung eine sp^2 -Hybridisierung annehmen, was für den Ring einen erheblichen Spannungszuwachs bedeutet. Durch Reaktion des Irids mit dem Wasser zum Cyclopropyl-diphenylphosphinoxid nimmt das zum Phosphor α -ständige C-Atom die für den Dreiring günstigste Hybridisierung ein. (Höherer s-Anteil der C-H Bindung, geringerer p-Anteil der C-C Bindung)

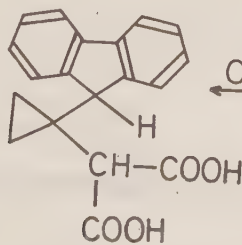
d) Wittig-Reaktion mit Fluoren

Stellt man das Cyclopropyliden-triphenylphosphoran nach der Kalium-tert.butylat-Methode her, und setzt es in einer Wittig-Reaktion mit Fluoren um, so werden beim Aufarbeiten immer nur harzige Produkte isoliert. Das gleichfalls anfallende Triphenylphosphinoxid spricht jedoch für das Entstehen des Olefins (49). Dieses muß jedoch hochreaktiv sein, und im Augenblick des Entstehens polymerisieren. Wird dem Fluoren aber eine Verbindung zugefügt, die mit Basen ein Carbanion zu bilden vermag, wie z.B. Fluoren, oder Malonester, so kann das Wittig-Produkt (49) durch eine Michaeladdition abgefangen werden. Michaeladditionen an Fluorenylidenverbindungen sind als Nebenreaktionen bereits beobachtet worden.⁸⁸⁾

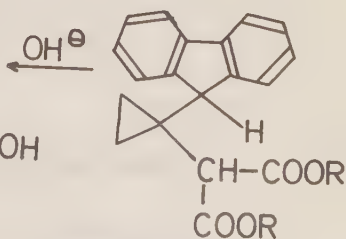
88) Y. Sprinzak, J. Amer. chem. Soc. 74, 2116 (1952)



(50)



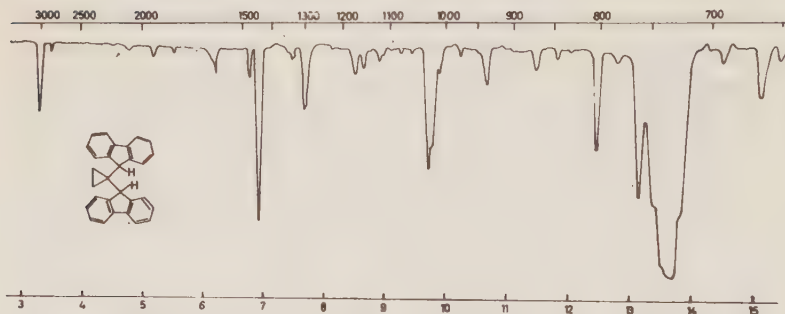
(52)



(51)

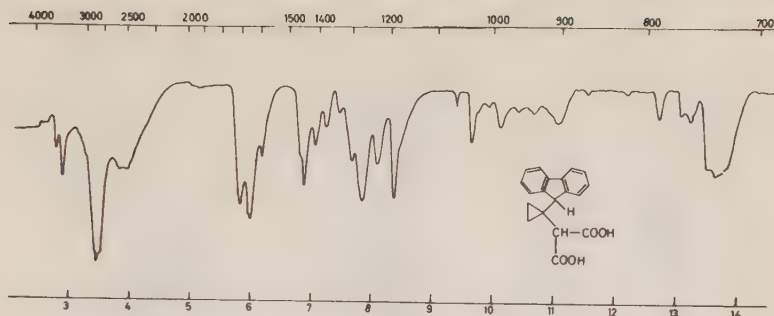
Bei der Reaktion entsteht somit das 1.1-Difluorenyl-cyclopropan (50) bzw. die 1-Fluorenyl-Cyclopropan-1-Malonsäure (52), da der ursprünglich gebildete Ester (51), wegen der vereinfachten Aufarbeitung gleich in Lösung verseift wurde.

Für das IR-Spektrum der Verbindung (50) ist die Bande bei 1029 cm^{-1} dem Cyclopropanring zuzuordnen.⁸⁹⁾ Wesentlich intensiver sind die CH-Schwingungen bei 2970 cm^{-1} . Die 1-Fluorenyl-Cyclopropan-1-Malonsäure (52) weist im IR-Spektrum zwei C=O Schwingungen bei 1724 und 1670 cm^{-1} auf. Die dem Dreiring entsprechende Bande liegt bei 1035 cm^{-1} . Zwischen 2700 und 1800 cm^{-1} deutet eine breite Schulter auf den Säurecharakter hin. Eine intensive CH-Schwingung befindet sich bei 2900 cm^{-1} .



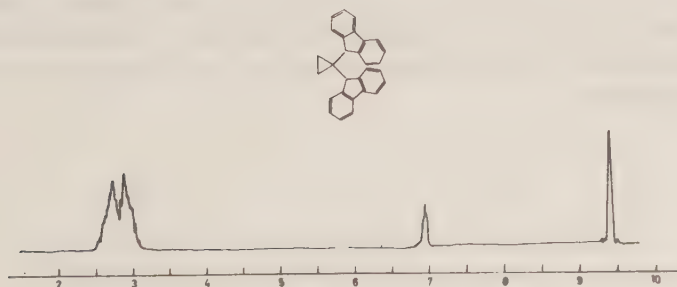
IR-Spektrum von 1.1-Difluorenyl-Cyclopropan

89) H. Weitkamp, U. Hasserodt, F. Korte, Chem. Ber. 95, 2280 (1962)

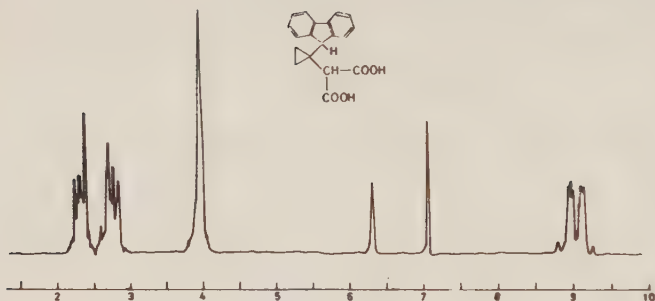


IR-Spektrum der 1-Fluorenyl-cyclopropan-1-Malonsäure

Das NMR-Spektrum von 1.1-Difluorenyl-Cyclopropan, das wegen der geringen Löslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln, 20 mal akkumuliert werden mußte, zeigt zwei Singulets bei 9,35 und 6,9 ppm, die den 4 Cyclopropan- und den zwei nichtaromatischen Fluorenprotonen entsprechen. Das Aromatensignal ist in zwei Multipletts aufgespalten, die bei 2,7 und 2,85 ppm liegen und jeweils acht aromatischen Fluorenwasserstoffen angehören. Dies zeigt, daß die beiden Fluorenmoleküle in ihrer Lage zum Dreiring nicht völlig symmetrisch sind.



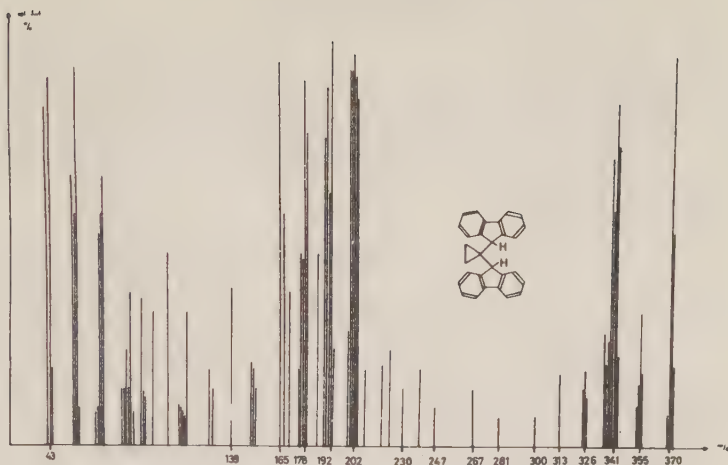
NMR-Spektrum von 1.1-Difluorenyl-Cyclopropan



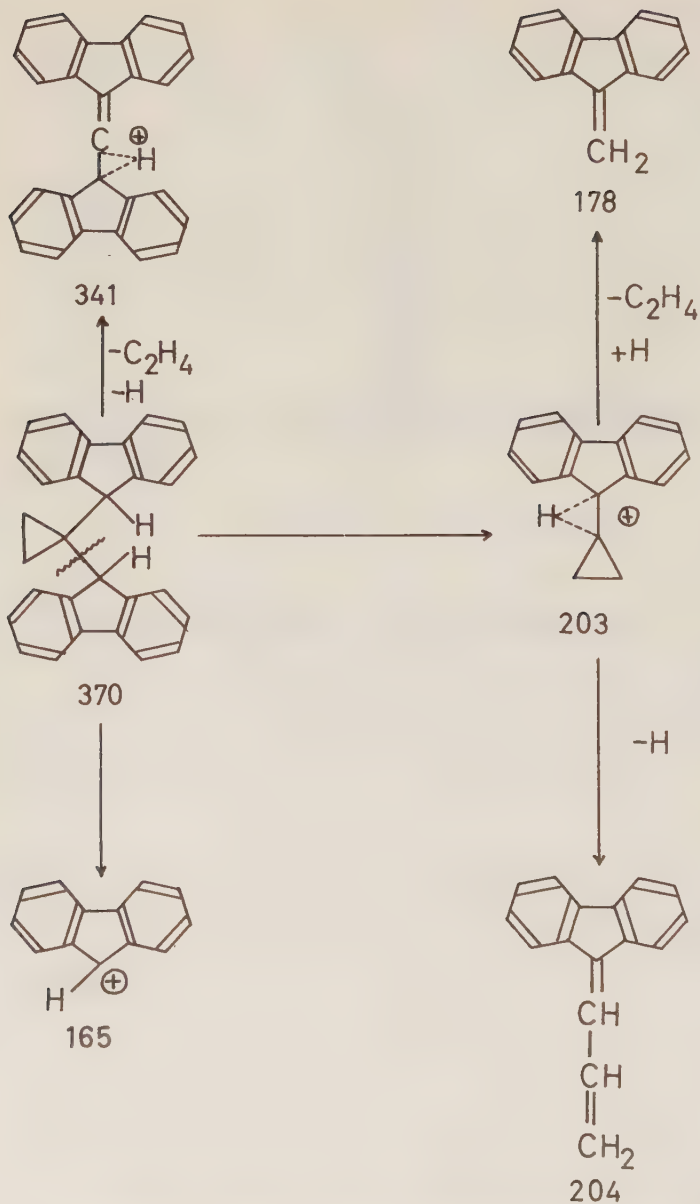
NMR-Spektrum der 1-fluorenyl-Cyclopropan-1-Malonsäure

Das NMR-Spektrum der 1-Fluorenyl-Cyclopropan-1-Malonsäure ist ebenso einfach zu deuten. Für die Dreiringprotonen erscheinen zwei Multipletts bei 8,95 und 9,10 ppm, die jeweils zwei Wasserstoffen angehören, d.h. die 4 Ringprotonen sind nicht äquivalent. Das nichtaromatische Fluorenproton tritt bei 7,05 als Singulett auf, ebenso wie das einzelne Proton der Malonsäuregruppierung, das allerdings wegen des stärker entschirmenden Effektes der beiden Carboxylgruppen etwas tiefer, bei 6,3 ppm, zu finden ist. Das Singulett bei 3,95 ppm steht für die beiden sauren Wasserstoffe der Carboxylgruppen.

Im Massenspektrum der Verbindung (50) treten die Hauptfragmente bei 341, 339, 205, 178 und 165 ME auf. Diese Bruchstücke sind für den Zerfall dieses Moleküls charakteristisch und ihre Entstehungsweise ist der nachfolgenden Übersicht zu entnehmen.



Massenspektrum von 1,1-Difluorenyl-Cyclopropan



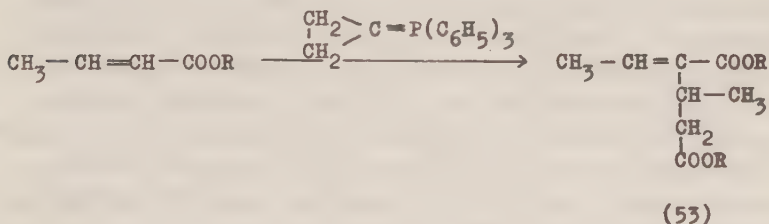
Fragmentierung von 1,1-Difluorenyl-Cyclopropan

f) Umsetzung des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans mit Doppelbindungssystemen

Das Cyclopropyliden-triphenylphosphoran besitzt infolge seiner polaren P-C Doppelbindung nucleophilen Charakter und sollte aus diesem Grund mit Doppelbindungen reagieren.

α) Umsetzung mit Crotonsäureester

Gibt man zu der Ylidlösung Crotonester zu, so ist auch nach 20-stündigem Erhitzen das Ylid zum größten Teil noch unverändert vorhanden. Trotzdem findet man keinen Crotonester mehr. Es hat sich das Dimerisationsprodukt des Esters gebildet (53). Das Ylid muß also den Crotonester angegriffen und die Dimerisierung ausgelöst haben, in deren Verlauf es wieder abgespalten wird. Es wirkt somit als Katalysator.



Der genaue Ablauf der Dimerisierungsreaktion ist nicht geklärt. Die Struktur des Dicrotonsäureesters ist durch Herstellen von Vergleichssubstanz⁹⁰⁾ bewiesen.

90) H.V. Pechmann, Chem. Ber. 33, 3322 (1897)

β) Reaktion des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans mit Butylidenfluoren.

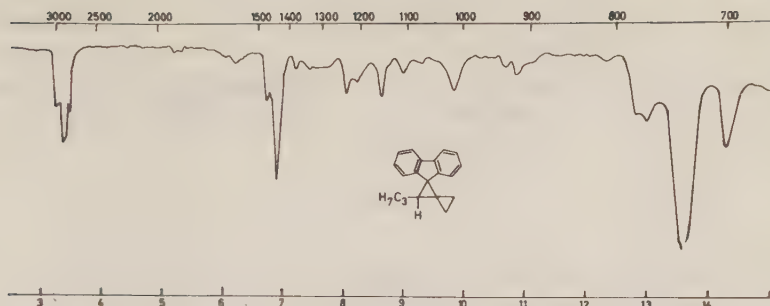
Butylidenfluoren (54) wurde aus Fluorenon durch Grignardreaktion mit Butylbromid und nachfolgender Wasserabspaltung mit Säure hergestellt.^{91,92)} Das cyclopropyliden-triphenylphosphoran reagiert beim 72-stündigem Erhitzen mit diesem Olefin. Dabei schlägt die ursprünglich rote Farbe der Lösung in braunschwarz um. Der Triphenylphosphintest⁹³⁾ ist stark positiv. Nach dem Ansäuern und Ausäthern bleibt ein dunkelgelbes Öl zurück, Durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxyd (Aktivität II) wird der größte Teil der Verunreinigungen entfernt. Das noch vorhandene Triphenylphosphin trennt man mit Methyljodid ab. Durch Destillation des verbleibenden hellgelben Öles erhält man bei 150-155° und 0,01 Torr eine farblose zähe Flüssigkeit, die beim Stehen fest wird und aus Äthanol umkristallisiert werden kann.

Die 'CH-Analyse zeigt, daß es sich um einen reinen Kohlenwasserstoff handelt. Auch das IR-Spektrum läßt keine andere Folgerung zu. Als intensivste Banden des ganzen Spektrums treten zwischen 600 und 800 cm^{-1} die aromatischen "out of plane" Schwingungen auf. Bei 1450 cm^{-1} liegen die asymmetrischen $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_3$ Deformationsschwingungen, bei 3050 cm^{-1} die aromatischen und bei 2720 und 2900 die aliphatischen CH-Schwingungen. Sonst ist das Spektrum ziemlich bandenarm, und zeigt keine funktionelle Gruppe an.

91) F. Schultz, H. Smullin, J. Amer. chem. Soc. 62, 2904 (1940)

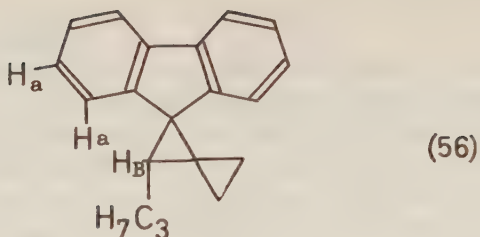
92) W. Schlenck, Chem. Ber. 64, 142 (1931)

93) H.J. Bestmann, H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 15 (1964)

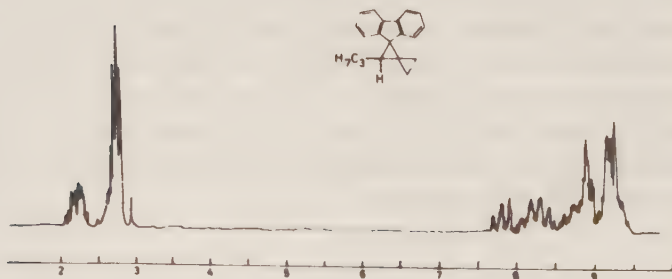


IR-Spektrum des Spiropentanderivates (56)

Im NMR-Spektrum liegen im Bereich der aromatischen Protonen bei 2,2 und 2,7 ppm zwei Multipletts, deren Flächen im Verhältnis 1:3 stehen. Bei 7,7-7,95 ppm befindet sich ein Triplet mit der Kopplungskonstante 6-7 Hz, dem ein Quintett bei 8,6-9,4 ppm folgt, das annähernd die gleiche Kopplungskonstante besitzt. Ein stark aufgespaltener Signalkomplex liegt bei 8,6-9,4 ppm. Die Signale verhalten sich wie 1:2:9. Geht man von der Voraussetzung aus, daß sich ein fluorengerüst im Molekül befindet, und setzt die Zahl der aromatischen Protonen demzufolge gleich acht, so entsprechen die Signale bei höherem Feld insgesamt 12 Protonen. Dies spricht für eine Reaktion von Olefin mit Ylid im Verhältnis 1:1. Die Interpretation des NMR Spektrums läßt die Struktur (56) wahrscheinlich erscheinen:



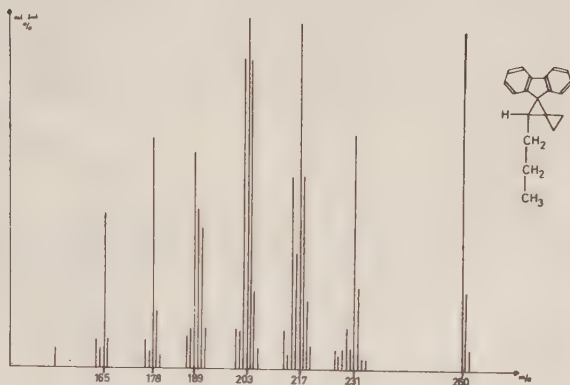
Die Aufspaltung der Aromatensignale im Verhältnis 1:3 rührt daher, daß die Protonen H_b durch den sperrigen n-Kropylrest beeinflusst und nach tieferem Feld verschoben werden. Das Proton H_b sollte dann dem Triplet bei 7,7 bis 7,95 ppm zuzuordnen sein, während die hierzu α -ständige CH_2 Gruppe ebenfalls ein Triplet liefert, von dem jede Linie nochmals in ein Dublett aufgespalten ist. Geschieht diese Aufspaltung mit annähernd der gleichen Kopplungskonstante, so resultiert daraus ein Quintett, das bei 8,05-8,55 ppm liegt. Die rest-



NMR-Spektrum des Spiropentanderivates (56)

lichen Protonen der n-Propylgruppe fallen mit den 4 Protonen des Cyclopropanringes im Signalgebirge von 8,6-9.4 ppm zusammen.

Den endgültigen Beweis für die Spiropentanstruktur lieferte die Massenspektroskopie.

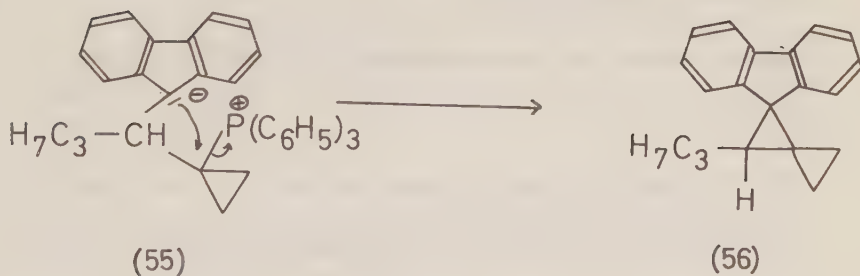
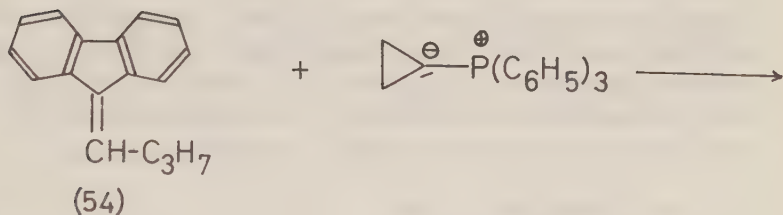


Massenspektrum des Spiropentans (56)

Wie die Fragmentierung der Verbindung (56) im Einzelnen zustande kommt, zeigt die folgende Übersicht:

Die Struktur des Spiropentanderivates (56) ist damit völlig bewiesen.

Die Reaktion ist nach folgendem Mechanismus abgelaufen:



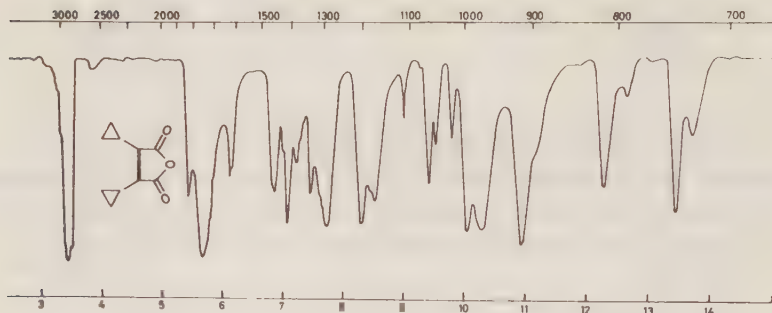
Im ersten Schritt addiert sich das Ylid in einer Michael-addition an das Butylidenfluoren (54) unter Bildung des Betains (55), das sich durch Eliminierung von Triphenylphosphin stabilisiert und in das Spiropentanderivat (56) übergeht.

8) Reaktion des Cyclopropylidentriphenylphosphorans mit Fumarsäureester

Erhitzt man Fumarsäureester zusammen mit dem Ylid in Benzol, so treten große Triphenylphosphinmengen auf. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein zähes braunes Öl zurück, das sofort mit alkalischem Methanol verseift wird. (Destillation des Öles ist wenig vorteilhaft, da noch vor der Siedetemperatur Zersetzung eintritt) Nach dem Ansäuern und Ausäthern erhält man ein gelbes öliges Produkt, das beim Stehenlassen kristallisiert. Die langen Kristallnadeln sind aus Eisessig/Wasser umkristallisierbar.

Die Strukturaufklärung stützt sich vor allem auf die Analyse und spektroskopische Daten.

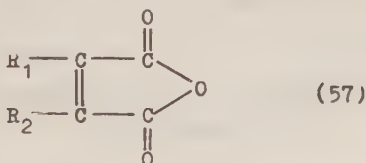
Charakteristisch für das IR-Spektrum sind vor allem drei Banden, die bei 1825, 1750 und 1625 cm^{-1} liegen. Nach ihrer



IR-Spektrum des bicyclopentyl-Maleinsäure-
anhydrids

Lage sind die beiden höher liegenden Banden einer Anhydridgruppierung zuzuschreiben, während die tieferliegende Bande einer C=C Doppelbindung angehört. (Die C-O Streckschwingungen der Anhydridgruppierung sind bei 1205 und 1165 cm^{-1}) Eine Absorption bei 1020 cm^{-1} deutet auf einen Dreiring hin. Das Gebiet der Aromatenschwingungen ist leer.

Bei der Anhydridgruppierung mit Doppelbindung kann es sich nur um die der Maleinsäure handeln. Dies würde vom eingesetzten Fumarester herrühren. Die Verbindung sollte also nach dem IR-Spektrum die Struktur (57) haben. Nur die Reste R_1 und R_2 sind noch unklar.



Die nach dem Verseifen und Ansäuern spontan eintretende Anhydridbildung spricht für großräumige Substituenten R_1 und R_2 , da bei kleinen Resten die Dicarbonsäure stabil und deshalb isolierbar sein müßte. (94,95,96)

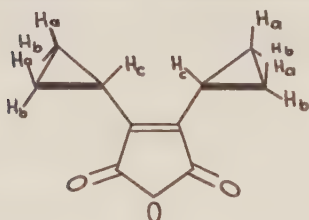
Klarheit über die Natur der Reste R_1 und R_2 bringt das Kernresonanzspektrum.

94) R. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. 254, 168 (1899)

95) K.v. Auwers, V. Meyer, Chem. Ber. 23, 101 (1890)

96) K.v. Auwerd, L.L. Jackson, Chem. Ber. 23, 1599 (1890)

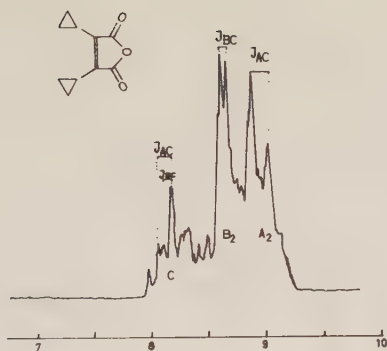
Das Spektrum hat insgesamt nur zwei Signalgruppen von 7,9-8,4 ppm und von 8,5-9,15 ppm, deren Flächen sich wie 1:4 verhalten. Die Abwesenheit jeglicher anderen Signale, vor allem im olefinischen Bereich zeigt, daß weder R_1 , noch R_2 gleich H sein kann. Die hohe Lage der beiden Signalkomplexe deutet auf Cyclopropanringe hin. Die genauere Analyse des Spektrums bringt folgende Resultate:



$$\begin{aligned} J_{AA} &= 0 \\ J_{BB} &= 0 \\ J_{AB} &= 0 \\ J_{AC} &= 8-9 \text{ Hz} \\ J_{BC} &= 3 \text{ Hz} \end{aligned}$$

(57)

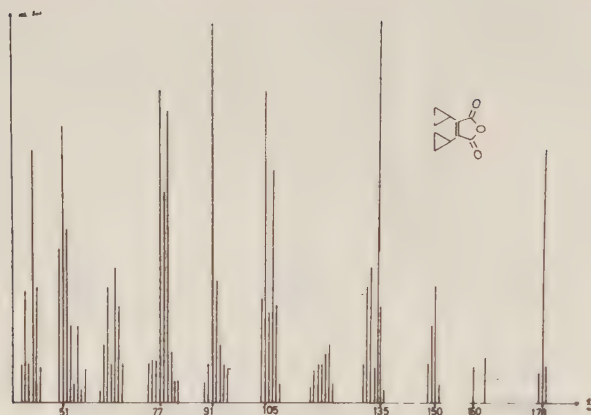
Das Spektrum kann als leicht degeneriertes A_2B_2C -System aufgefasst werden, in dem die Kopplungskonstanten J_{AA} , J_{BB} und J_{AB} identisch und alle gleich Null oder fast Null sind. Wie eine Modellbetrachtung zeigt, ist um die $=C-CH$ Einfachbindung keine ganz freie Rotation möglich, da die beiden Cyclopropanringe sich etwas behindern. Die beiden Protonen H_A und H_B sind untereinander fast gleich. Proton H_A und Proton H_B liegen in derselben Ebene, d.h. der Winkel zwischen den beiden Bindungen ist um 0° und die Kopplungskonstante muß um 9 Hz betragen. H_C ist durch fünf Linien repräsentiert, die man sich durch Überlagerung zweier Triplets mit $J=3$ und $J=9$ Hz vorstellen kann. Die identischen H_B -Protonen liegen näher an der $C=O$ Gruppe als die H_A -Protonen und sind deshalb stärker entschirmt und erscheinen bei etwas niedrigerem Feld. Die ppm-Werte der Methylenprotonen wären für nor-



NMR-Spektrum des Dicyclopentyl-malein-
säureanhydrids

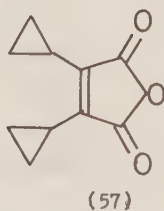
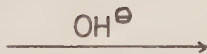
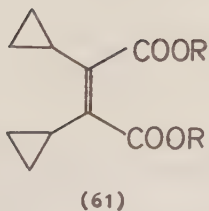
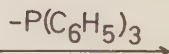
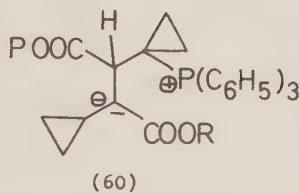
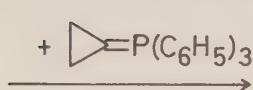
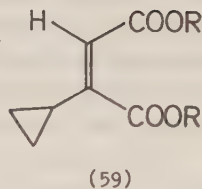
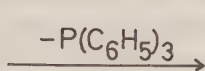
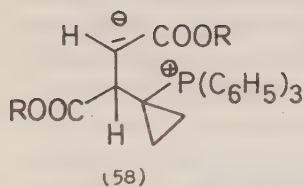
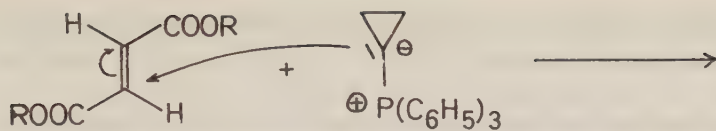
male Cyclopropanwasserstoffe vielleicht etwas zu tief. Dies läßt sich jedoch leicht durch die Nähe der Anhydridgruppierung erklären. Eine geringe Spaltung ist außerdem sowohl im Signalkomplex H_A als auch H_B zu beobachten. Als Ursache hierfür kann die gegenseitige Aufspaltung der H_A und H_B Protonen angesehen werden. Sie ist jedoch kleiner als 1 Hz.

Obwohl durch das NMR-Spektrum die Struktur (57) bereits als gesichert angenommen werden kann, wurde noch das Massenspektrum aufgenommen, dessen Ergebnis völlig den Erwartungen entsprach.



Massenspektrum des Dicyclopropyl-Maleinsäureanhydrids

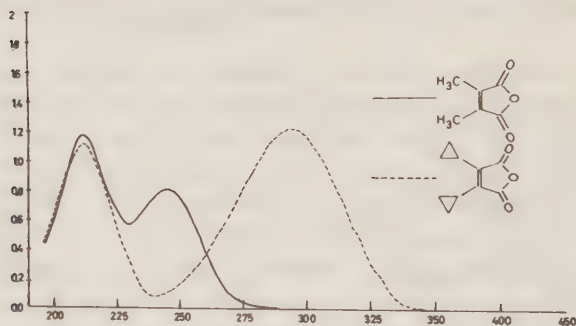
Nachdem die Struktur des Dicyclopropylmaleinsäureanhydrids völlig bewiesen ist, bietet der Reaktionsablauf keine Schwierigkeiten mehr. Demnach haben zwei Moleküle Ylid mit einem Molekül Fumarester reagiert, und zwar in der Weise, daß zunächst durch eine Michaeladdition das Betain (58) entsteht, das sich durch intermolekulare Eliminierung (s.S 17) ⁵⁰⁾ und Ausbildung des konjugierten Systems (59) stabilisiert. In dieser Verbindung ist die Doppelbindung sicherlich noch stärker aktiviert als im Fumarester, so daß ein sofortiger Angriff eines zweiten Ylids erfolgt, wodurch erneut ein Betain (60) gebildet wird, das sich wie beim ersten Mal stabilisiert unter Bildung des Dicyclopropyl-Fumaresters. (61) (Dabei bleibt ungeklärt, ob Fumar-oder Maleinsäureester entsteht)



Dieser gibt nach dem alkalischen Verseifen beim Ansäuern sofort das Anhydrid (57).

Daß an den Di-cyclopropyl-Fumarester nicht erneut ein Ylid addiert wird, liegt sicherlich an der sterischen Hinderung durch die beiden Cyclopropanringe, ferner an der fehlenden Möglichkeit der Stabilisierung. Die Inaktivierung der Doppelbindung durch sterische Hinderung zeigt auch der vergebliche Versuch, mit (57) und Dimethylbutadien eine Diels-Alder Reaktion durchzuführen. Unter verschiedenen Bedingungen wurde immer nur Ausgangsprodukt zurückgewonnen. Das Di-Cyclopropyl-Maleinsäureanhydrid vermag also nicht mehr als Dienophil zu reagieren.

Einen in dieser Größe überraschenden Effekt zeigt noch das UV-Spektrum des Dicyclopropyl-Maleinsäureanhydrids.



UV-Spektrum des Dicyclopropyl-Maleinsäure-
anhydrids

Vergleicht man die beiden Absorptionen des Dicyclopropylmaleinsäureanhydrids bei 211,3 ($\alpha_1=8700$) und 292, $m\mu$ ($9400=\alpha_2$) mit einer ähnlich gebauten Verbindung, wie dem Dimethylmaleinsäureanhydrid 211 $m\mu$ ($\alpha_1=7358$) und 245 $m\mu$ ($\alpha_2=5030$), so stellt man eine extreme hypsochrome Verschiebung der zweiten Absorptionsbande um 47,5 $m\mu$ fest. Diese kann nur durch einen Konjugationseffekt der beiden Cyclopropylgruppen hervorgerufen werden, und ist als weiterer Beweis dafür anzusehen, daß der Dreiring durch partielle Umhybridisierung fähig ist, mit Doppelbindungen eine Konjugation auszubilden,^{97,98,99} und sich in seinen spektroskopischen und chemischen Eigenschaften wie ein ungesättigtes System zu verhalten. Der Konjugationseffekt des Dreiringes ist bereits früher beobachtet worden, jedoch nie in diesem Maße.^{100,101,102}

97) J.M. Cania, L.L. Rippoll, Bull. soc. chim. France
1963, 768

98) M.T. Rogers, J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 68, 843
(1946)

99) D.J. Patel, M.E. Howden, J.D. Roberts, J. Amer. chem.
Soc. 85, 3218 (1963)

100) M.T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 69, 2544 (1947)

101) P. Mariella, R.R. Raube, J. Amer. chem. Soc. 74, 541 (1952)

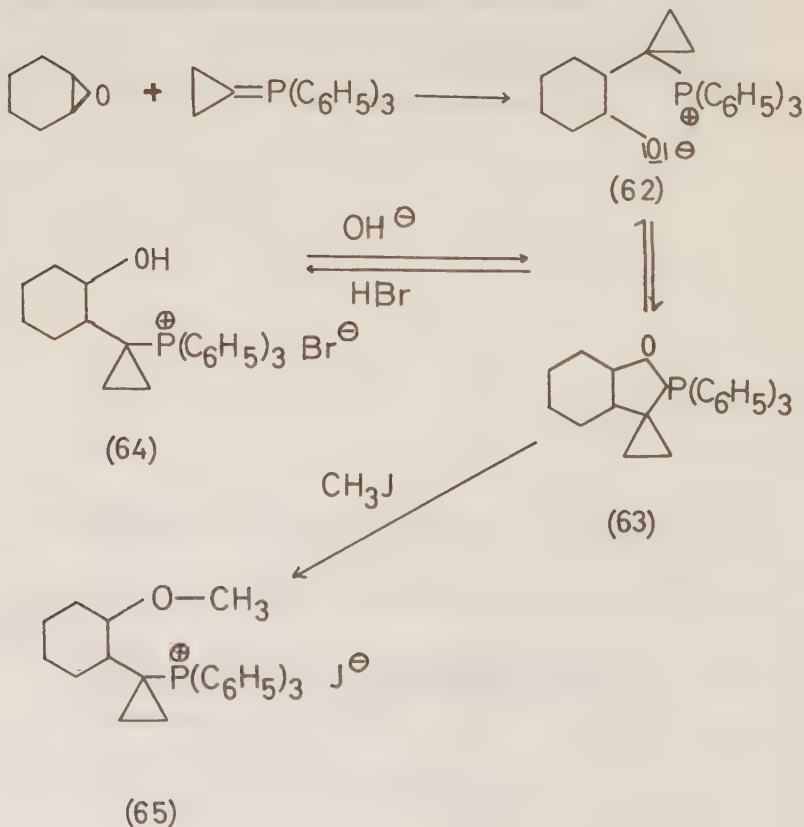
102) G.W. Cannon, A.A. Santilli, P. Shenian, J. Amer. chem.
Soc. 81, 1660 (1959)

g) Reaktion des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans mit Epoxyden

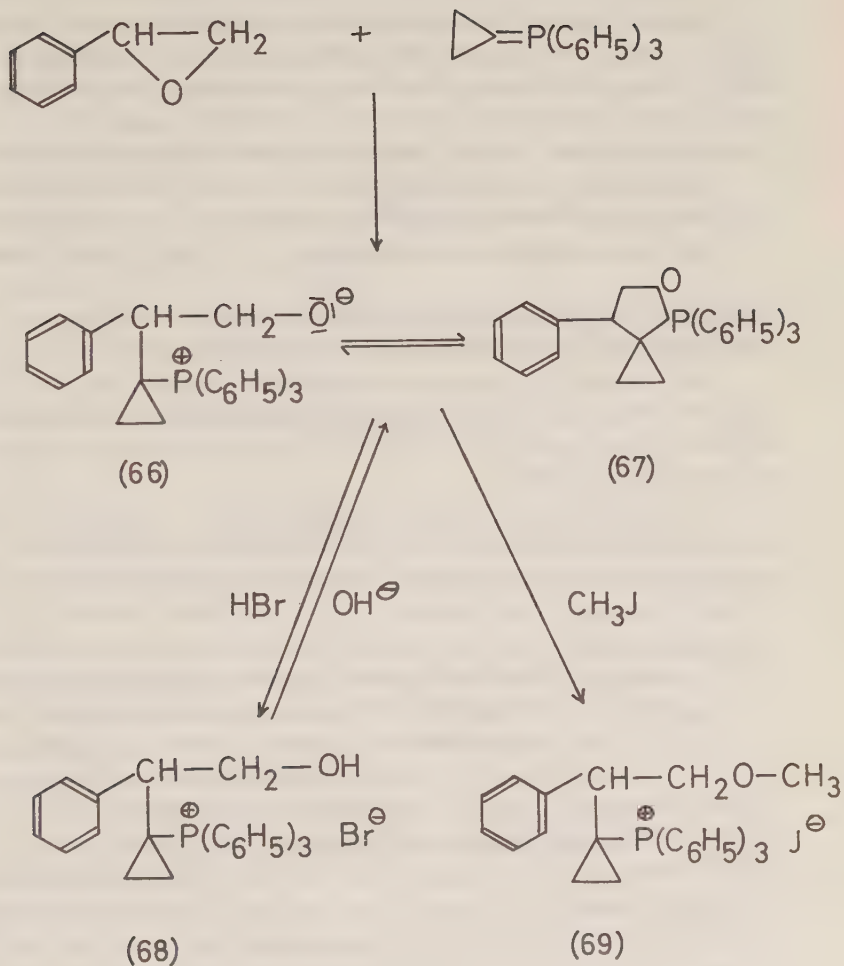
Wird das Ylid nach der Lithiumphenyl-Methode hergestellt, und durch Zutropfen von Cyclohexenoxyd oder Styroloxyd zur Reaktion gebracht, so isoliert man nach dem sauren Aufarbeiten in fast quantitativer Ausbeute die Phosphoniumsalze der Struktur (64) und (68).

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

α) mit Cyclohexenoxyd



3) mit Styroloxyd



Zunächst greift in beiden Fällen das Ylid nucleophil am Epoxyd an, wobei Betaine der Struktur (62) und (66) entstehen, die durch HBr in die Phosphoniumsalze (64) und (68) übergehen. Diese Reaktion ist mit Basen umkehrbar.

Die für die Zwischenstufen angenommene Betainstruktur (62) und (66) mußte bald revidiert werden, da einerseits chemische Eigenschaften wie Löslichkeit in Ather, Petroläther oder Benzol, aber vor allem die P^{31} -Resonanz gegen diese Struktur sprachen. Die P^{31} -Resonanz ergab folgende Werte:

(63) Reaktionsprodukt mit Cyclohexenoxyd	$\delta_p = + 49,6 \text{ ppm}$
(67) Reaktionsprodukt mit Styroloxyd	$\delta_p = + 47,1 \text{ ppm}$

Diese hohen δ_p -Werte sind eindeutige Beweise für die geschlossene Form des Betains mit 5-bindigem Phosphor.

Ähnliche Beispiele für die heterocyclische Ringform von Betainen sind selten.^{103,104,105,106)} Sie besitzen auch nicht derartig hohe δ_p -Werte.

Trotz des klaren Beweises für die Ringformen (63) und (67) muß auf Grund der chemischen Reaktionen der beiden Verbin-

103) F. Ramirez, "Condensation of Carbonyl-Compounds with Phosphite-Esters". Symposium on Organophosphorus Compounds, Heidelberg, May 20-22. 1964 Butterworths, London 1964

104) R. Huisgen, J. Wulf, Tetrahedron Letters 1967, 921

105) G. Wittig, A. Haag, Chem. Ber. 96, 1535 (1963)

106) R. Ramirez, O.P. Madan, C.P. Smith, Tetrahedron Letters 1965, 201

dungen ein valenztautomerer Gleichgewicht mit der offenen Betainform (62) und (66) angenommen werden. Dieses Gleichgewicht liegt in festem Zustand ausschließlich auf Seite des Ringes, während bei Umsetzungen in Lösung die im Gleichgewicht befindliche offene Form reagiert. So entstehen aus den beiden 5-Ringheterocyclen (63) und (67) mit HBr die Phosphoniumsalze (64) und (68), mit Methyljodid die O-methylierten Phosphoniumjodide (65) und (69).

Nach den bisher bekannten Ergebnissen über die Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Epoxyden, sind die intermediär entstehenden Betaine thermisch instabil und lassen sich unter $(C_6H_5)_3P=O$, bzw. Triphenylphosphin-Abspaltung zersetzen. (s.S. 17, 52, 53, 54, 55)

Die beiden Verbindungen (63) und (67) sind aber thermisch so stabil, daß sie sich unzersetzt destillieren lassen, was wiederum für die geschlossene Form spricht.

h) Autoxydation von Cyclopropyliden-triphenylphosphoran

Das Cyclopropyliden-triphenylphosphoran sollte als nicht resonanzstabilisiertes Ylid mit molekularem Sauerstoff reagieren. Überraschenderweise führt das Einleiten von Sauerstoff zu keiner direkten Reaktion mit dem Ylid, vielmehr treten Nebenreaktionen auf, die je nach der Verwendung von Kalium-t.butylat oder Lithiumphenyl zur Ylidherstellung, verschieden sind.

α) Arbeiten nach der Kalium-t.butylat-Methode

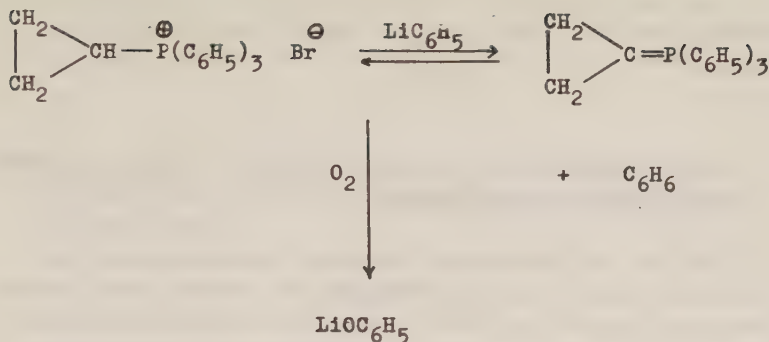
Nach 8-stündigem Einleiten von Sauerstoff in die mit Kalium-t.butylat bereitete Ylidlösung werden beim Ansäuern mit verd. HBr 30% Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid abgeschieden,

Da das Ylid schneller mit Wasser als mit HBr reagiert, isoliert man aus der noch verbliebenen Lösung weitere 50% Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid in Form von Cyclopropyl-Diphenylphosphinoxyd. Mit Hilfe von Methyljodid wird das Vorliegen geringer Mengen Triphenylphosphin bewiesen, die umgerechnet 18% Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid entsprechen. Unerklärlich ist das Auftreten von geringen Mengen Phenol. (Bei 26 g Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid ungefähr 900 mg Phenol) Dieses Phenol kann nicht durch Reaktion des Ylids mit dem Sauerstoff entstanden sein, da es im "Blindversuch" auch ohne Einleiten von Sauerstoff nachweisbar ist.

β) Vorgehen nach der Lithiumphenyl-Methode

Leitet man in eine nach der Lithiumphenyl-Methode bereitete Ylidlösung Sauerstoff ein, so fällt binnen 10 Minuten ein weißer Niederschlag an. In den nächsten 5 Stunden verändert sich die Lösung nicht mehr. Der Niederschlag erweist sich beim Aufarbeiten als 75% Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid, sowie etwas Lithiumphenolat, aus dem durch Ansäuern ungefähr 500 mg Phenol in Freiheit gesetzt werden. (Bezogen auf 20 g Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid) Wird die nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Phosphoniumsalzes verbleibende schwach rote Lösung mit HBr angesäuert, so fallen weitere 10% Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid an. In Lösung befindet sich noch etwas Triphenylphosphin, das als Methyl-triphenylphosphoniumjodid charakterisiert wird, und ungefähr 9% Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid entspricht.

Die Reaktion ist folgendermaßen zu deuten: Aus dem Ausgangs-phosphoniumsalz bildet sich mit Lithiumphenyl das Ylid. Die-



ses liegt jedoch nicht frei, sondern in Form einer metallorganischen Verbindung vor, und steht im Gleichgewicht mit Lithiumphenyl und Ausgangssalz. Der metallorganischen Verbindung sollten schwach metallierende Eigenschaften zuzuschreiben sein, so daß es im Stande ist, Benzol, wenngleich auch in minimalen Konzentrationen zu metallieren. Wird nun Sauerstoff in die Lösung eingeleitet, so stört man dieses Gleichgewicht, da das Lithiumphenyl als Lithiumphenolat abgefangen wird. Somit muß das Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid ausfallen.

Daß das Ylid als metallorganische Verbindung vorliegt, kann durch Einleiten von CO_2 bewiesen werden, wie später noch gezeigt wird.

Durch Zugabe von C^{14} markiertem Benzol, nach erfolgter Ylidbildung, sollte sich dieser Reaktionsablauf beweisen lassen. Das nach dem Einleiten von Sauerstoff isolierte Phenol muß jetzt radioaktiv sein.

Zusammengefaßt läßt sich über die Autoxydation sagen, daß

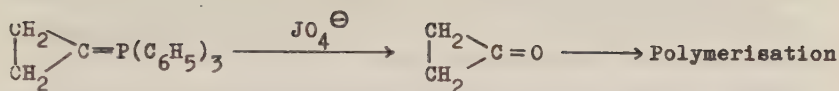
das Cyclopropyliden-triphenylphosphoran nach bisherigen Untersuchungen völlig inert gegen den Angriff von molekularem Sauerstoff ist.

8) Versuch der Oxydation des Cyclopropylidentriphenylphosphorans mit der Perjodat Methode

Stellt man aus dem Cyclopropyl-triphenylphosphonium-perjodat mit Kalium-t.butylat das Ylid her, so bemerkt man bereits nach einigen Minuten den Ablauf einer Reaktion, da eine ganz erhebliche Wärmetönung auftritt. Diese Selbsterwärmung hält ungefähr eine halbe Stunde an. Danach hat sich die rote Ylidfarbe in ein tiefes Schwarz umgewandelt. Beim Aufarbeiten konnte kein flüssiges Reaktionsprodukt aufgefunden werden, dafür jedoch größere Mengen an Triphenylphosphinoxyd. (65%) Demnach scheint die Oxydation stattgefunden zu haben. Definierte Produkte wurden jedoch nicht isoliert, da nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nur ein schwarzes Harz zurückblieb, in dem durch Säulenchromatographie nur das Oxyd aufgefunden wurde. Da man inzwischen die Eigenschaften des unsubstituierten Cyclopropanons kennt, ist dies wenig überraschend. Das Cyclopropanon wird bei -78°C aus Keten und Diazomethan gewonnen und polymerisiert bereits beim Auftauen.^{108,109)} So kann angenommen werden, daß bei der Oxydation mit Perjodat das Cyclopropanon intermediär gebildet wird, jedoch unter den Reaktionsbedingungen sofort polymerisiert.

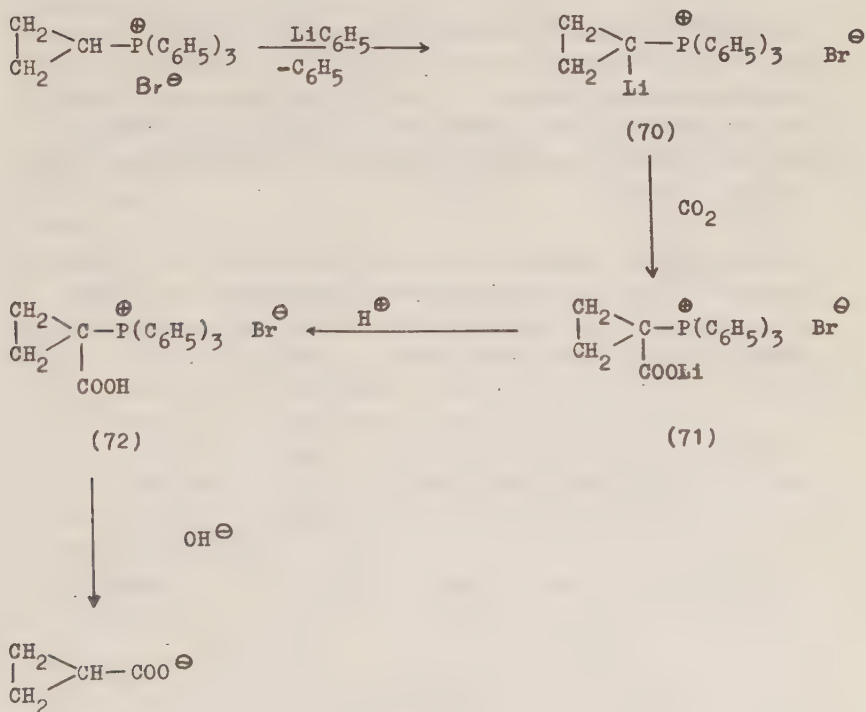
108) S.E. Schaafsma, H. Steinberg, T.J. de Boer, Recueil 85, 1170 (1966)

109) N.J. Turro, W.B. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 3672 (1966)



e) Reaktion des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans mit Kohlendioxyd

Stellt man das Cyclopropyliden-triphenylphosphoran mit Lithium-phenyl als Base her, so liegt es offensichtlich als metallorganische Verbindung (70) vor.



Wie alle metallorganischen Verbindungen reagiert das Ylid mit Kohlendioxyd unter Carboxylierung, wobei das Betain (71) gebildet wird. Dieses Betain fällt aus der benzolischen Lösung als dicker gallertiger Niederschlag aus, der beim Ansäuern völlig in Lösung geht. Trennt man die wässrige und die organische Phase, und kühlt die wässrige Schicht im Eisbad ab, so wird ein farbloses gut kristallisierendes Phosphoniumsalz erhalten, das als Cyclopropyl-1-Carboxy-1-triphenylphosphoniumbromid charakterisiert wurde und in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur ist.

Dieses Phosphoniumsalz geht durch alkalisches Verseifen mit 91 %iger Ausbeute in die Cyclopropan-carbonsäure über.

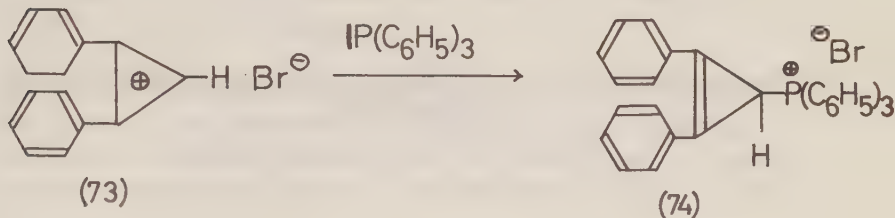
Sollte diese Reaktion allgemein anwendbar sein, so stellt sie eine Methode dar, die es gestattet, aus Yliden die Phosphingruppe zu entfernen. Zu vergleichen wäre diese Reaktion mit der Umsetzung von Yliden mit Chlorameisensäureestern und der nachfolgenden Verseifung der erhaltenen Phosphoniumsalze.

In diesem Falle zumindest, ist die Umsetzung mit CO_2 der Reaktion mit Chlorameisensäureester vorzuziehen, da einmal sofort kristalline Produkte gebildet werden, zum anderen die Ausbeute etwas höher liegt.

4.) Darstellung des Δ^1 -1,2-Diphenyl-cyclopropen-triphenyl-phosphoniumbromids

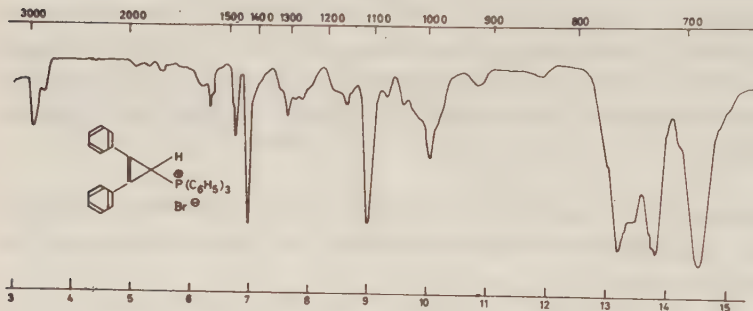
Wie aus zahlreichen Reaktionen bekannt ist, vermögen Cyclopropenyliumverbindungen mit einem nucleophilen Reaktionspartner zu reagieren.^{110,111,112,113,114,115} Deshalb sollten sich Cyclopropenyliumverbindungen mit Triphenylphosphin, das infolge seines freien Elektronenpaares ein nucleophiles Agens darstellt, zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen umsetzen.

Kocht man das Diphenylcyclopropenyliumbromid¹¹⁶) in Acetonitril zusammen mit Triphenylphosphin, so wird tatsächlich das Phosphoniumsalz (74) erhalten.

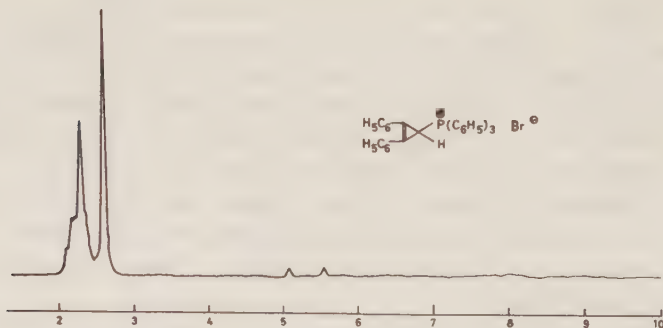


-
- 110) R. Breslov, P. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 85, 2729 (1963)
 111) R. Breslov, H.W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2367 (1961)
 112) R. Breslov, J. Amer. chem. Soc. 79, 5318 (1957)
 113) R. Breslov, C. Yuan, J. Amer. chem. Soc. 80, 5991 (1958)
 114) D.G. Farnum, M. Burr, J. Amer. chem. Soc. 82, 2651 (1960)
 115) R. Breslov, H. Höver, H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 84, 3168 (1962)
 116) R. Breslov, J. Lockhart, J. Amer. chem. Soc. 83, 2375 (1961)

Als Beweis für die Struktur des Phosphoniumsalzes sei das IR- und NMR- Spektrum angeführt.



IR-Spektrum von Δ^1 -1,2-Diphenyl-cyclopropen-3-triphenylphosphoniumbromid



NMR-Spektrum von Δ^1 -1,2-Diphenyl-cyclopropan-3-triphenylphosphoniumbromid

Das IR-Spektrum ist ziemlich bandenarm. Die intensivsten Schwingungen entsprechen den P-C Banden bei 1430, 1110 und 990cm^{-1} . Im Gebiet der Aromatenschwingungen sind drei starke Absorptionen bei 690, 720 und 775cm^{-1} . Das NMR-Spektrum ist wesentlich aufschlußreicher. Im Bereich der aromatischen Protonen liegen 2 Signale bei 2,25 und 2,59 ppm, deren Integrationen sich wie 3:2 verhalten. Die Absorption bei tieferem Feld entspricht den Phenylprotonen der Triphenylphosphingruppe, während das Signal bei 2,59 ppm den aromatischen Protonen der beiden am Cyclopropenring sitzenden Benzolringe zuzuordnen ist. Das zu der Phosphingruppe α -ständige Wasserstoffatom erscheint bei 5,3 ppm als Dublett infolge der Kopplung mit dem Phosphoratom.

Das UV-Spektrum zeigt die für einen Diphenyl-cyclopropen-Chromophor erwarteten Absorptionen. Auch die CH-Analyse stimmt mit der Struktur (74) überein.

Das Diphenylcyclopropen-triphenylphosphoniumbromid könnte über das Ylid die Synthese interessanter Verbindungen möglich machen. Außerdem sollte sich die Darstellung des Salzes auf alle anderen Cyclopropenyliumverbindungen ausdehnen lassen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir bei der Ausführung meiner Arbeit behilflich waren. Es sind dies: Herr Dr. Geibel und Fräulein Schmitt, die die NMR- und IR-Spektren aufnahmen, sowie Frau Brotanek und Herr Zankel, die die CH-Analysen ausführten.

Mein Dank gilt aber besonders Herrn Dr. I. Lengyel, Cambridge, Mass., USA, der mir einen großen Teil der Massenspektren aufgenommen hat und wertvolle Ratschläge für deren Interpretation erteilte, ferner Herrn Dr. R. Schmutzler, Cambridge, (England) für die Anfertigung der Phosphor-Resonanz-Spektren.

Für die Aufnahme der übrigen Massenspektren schulde ich Herrn Dr. Kunstmann, sowie Herrn Güntner großen Dank.

IV. Experimenteller Teil

α -Brom- γ -Valerolacton⁶¹⁾

Zu einer Mischung von 130 g γ -Valerolacton und 2,5 ml Phosphortribromid werden im 1 l Dreihalskolben (versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tröpftrichter) bei einer Temperatur von 50°C 137,5 g Brom so zugegeben, daß über einen Zeitraum von 4 Stunden die Temperatur konstant bleibt. Nach dem Zufügen von 200 ml Wasser wird noch 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Die beiden entstandenen Phasen werden getrennt und die wässrige Schicht drei mal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge neutralisiert man mit einer gesättigten Natriumbicarbonat-Lösung, wäscht mit Natriumchlorid, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert nach dem Abziehen des Äthers den Rückstand im Vakuum. Sdp. 0,01 91° (Lit.⁶¹⁾ Sdp. 0,01 92-93°)

Ausbeute 1,5 g (20% d.Th.)

γ -Phenyl-Crotonsäure⁶³⁾

25 g Phenylacetaldehyd, 25 g Malonsäure und 25 g Pyridin werden 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt, bis keine Gas-Entwicklung mehr stattfindet. Nach dem Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure unter Eiskühlung scheidet sich ein gelber flockiger Niederschlag ab, der sich nach dem Filtrieren grün färbt. Umkristallisiert wird aus Wasser. Smp. 86° (Lit.⁶³⁾ Smp. 86°)

Ausbeute 28 g (83% d.Th.)

γ -Phenyl- γ -Butyrolacton⁶⁴⁾

10 g γ -Phenyl-Crotonsäure werden mit einer Mischung von einem Teil konzentrierter Salzsäure und 2 Teilen Wasser 6 Stun-

den zum Sieden erhitzt, die salzsaure Lösung ausgeäthert, und nach dem Abdestillieren des Äthers der ölige Rückstand in etwas Wasser suspendiert und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Die wässrige Lösung äthert man erneut aus. Der Äther wird getrocknet, abgezogen und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Smp. 37° (Lit⁶⁴) Smp. 37°)

Ausbeute 8g (80% d.Th)

α -Brom- δ -Phenyl- δ -Butyrolacton⁶⁵⁾

5 g δ -Phenyl- δ -Butyrolacton werden mit 0.05 ml Phosphortribromid gemischt. Die Lösung hält man bei 80° und gibt während einer Zeitspanne von 30 Minuten 5,0 g Brom zu. Weitere 30 Minuten wird die Temperatur beibehalten. Danach erhitzt man 3 Stunden die viskose Flüssigkeit unter Zusatz von 75 ml Wasser. Die gekühlte Lösung wird mit Äther extrahiert, mit Natriumbicarbonat neutralisiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abgezogen. Das zurückbleibende Öl läßt sich aus Äther/Petroläther umkristallisieren. Smp. 55° (Lit⁶⁵) Smp. $57-58^{\circ}$)

Ausbeute 1,5g (20% d.Th.)

δ -Methyl- δ -Äthyl- δ -Butyrolacton⁶²⁾

Aus einer Grignardlösung, hergestellt aus 185 g Äthylbromid, 41 g Magnesium in 600 ml Äther, werden 400 ml Äther abdestilliert und durch 200 ml Benzol ersetzt. Diese Lösung füllt man unter Stickstoffschutz in einen Tropftrichter, und gibt sie tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung von 212 g Lävulinsäureäthylester in 700 ml Benzol. Die Temperatur darf

dabei 0° nicht übersteigen. Während der Zugabe trennt sich die Lösung in 2 Phasen. Nach beendeter Reaktion rührt man weitere 15 Minuten bei 0° , dann wird mit Eis/Schwefelsäure zersetzt. Durch mehrmalige Extraktion der wässrigen Phase mit Äther, waschen mit Natriumbicarbonat- und Kochsalzlösung gewinnt man nach dem Abdestillieren des Lösungsmitfels das Rohlacton, zur Reinigung wird im Vakuum destilliert. Sdp.₁₅ 98° (Lit.⁶²) Sdp.₁₅ $102-103,5^{\circ}$,

Ausbeute 123 g (66% d.Th.)

α -Brom- γ -Methyl- δ -Äthyl- δ -Butyrolacton⁶¹⁾

Eine Mischung von 125 g γ -Methyl- δ -Äthyl- δ -Butyrolacton und 1,9 ml Phosphortribromid, werden in einen 1l Dreihalskolben gegeben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist. Nach dem Aufheizen auf 80° werden 160 g Brom so zugefügt, daß die Temperatur nicht über 90° ansteigt. Danach wird die Temperatur noch 4 Stunden bei dieser Temperatur belassen. 400 ml Wasser werden zugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch 3 mal ausgeäthert. Nach vereinigen der organischen Phasen wäscht man mit Natriumbicarbonat, anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung, trocknet und destilliert. Sdp._{0,05} $85-90^{\circ}$
IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1}

Das Bromlacton färbt sich unter Zersetzung sehr schnell braun und muß deshalb gleich weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 120 g (60% d.Th.)

β -Phenyl-Crotonsäure- γ -Lacton⁶⁶⁾

10 g frisch destillierter Bromessigsäureäthylester werden

tropfenweise und unter heftigem Rühren zu einer Lösung von 10g ω -Acetoxy-Acetophenon, 7,7 g Zink und 70 ml abs. Benzol zugegeben. nach beendeter Reaktion hält man die Mischung 2 Stunden unter Rückfluß. Durch Zersetzen mit Eis/verd. Salzsäure wird der Zinkkomplex zerstört. Die Benzolschicht wäscht man Salzsäure frei und destilliert das Benzol ab. Der ölige Rückstand wird mit 30 ml Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, 3 Stunden gerückflußt, in Wasser eingegossen und das entstandene α,β -Butenolid abfiltriert. Umkristallisiert wird das ungesättigte Lacton aus Äthanol. Smp. 92° (Lit⁶⁶⁾ Smp. 94°)

Ausbeute 6,5 g (58% d.Th)

β -Phenyl- δ -Butyrolacton⁶⁶⁾

10 g β -Phenyl-Crotonsäure- δ -Lacton löst man in 100 ml Äthanol, fügt ungefähr 2 g Raney-Nickel zu und schüttelt das Gemisch unter Wasserstoffatmosphäre. Wird kein Wasserstoff mehr aufgenommen, ist die Reaktion beendet und das Raney-Nickel kann abfiltriert werden. Den Alkohol destilliert man ab und das zurückbleibende Lacton reinigt man durch Fraktionierung im Vakuum. Sdp._{0,01} 80°

Ausbeute 9,5g (96% d.Th)

α -Brom- β -Phenyl- δ -Butyrolacton⁶⁵⁾

5 g Lacton werden mit 0,05 ml Phosphortribromid gemischt und bei 70° durch Zufügen von 5 g Brom während einer Zeitspanne von 30 Minuten bromiert. Nachdem weitere 30 Minuten erhitzt wurde, versetzt man mit 75 ml Wasser, trennt die Phasen und äthert die wässrige Schicht noch 2 mal aus. Die organischen

Phasen werden vereinigt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels liefert die Vakuumdestillation bei 0,05 mm und 160-170° 4,5 g des Bromlactons.

(IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1785 cm^{-1})

Ausbeute 4,5g (61% d.Th.)

α -Hydroxy- $\beta\beta$ -Dimethyl- δ -Butyrolacton^{67,68)}

102 g α,α -Dimethyl- β -hydroxy-Propionaldehyd werden in 1 l Wasser bei 60-70° gelöst. Die Lösung kühlt man auf 0° ab und gibt 133g Calciumchlorid und 98g Kaliumcyanid schnell zu. Der Kolben wird mit einem Quecksilberventil verschlossen und bei Raumtemperatur 18 Stunden stehen gelassen. Danach erwärmt man die Lösung auf 70-80° und gibt Oxalsäure zu. Nach dem Abfiltrieren des Calciumoxalats ergt man zu einem Öl ein. (Soviel Wasser wie möglich abziehen) Der Rückstand wird mit 1 l trockenem Aceton ausgezogen und vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat wird erneut bis zu einem Öl eingengt. Dieses nimmt man in trockenem Aceton auf und filtriert wieder ab. Das Aceton entfernt man durch Destillation. Die Vakuumdestillation liefert das α -Hydroxylacton. Sdp.₁₈ 125-130 (Lit.^{67,68)} Sdp.₁₈ 130°)

Ausbeute 100g (77% d.Th.)

α -Tosyl- $\beta\beta$ -Dimethyl- δ -Butyrolacton

In einem 1 l Dreihalskolben, mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer, wird 1 Mol Hydroxylacton in 250 ml abs. Pyridin gelöst. Man kühlt auf 0° ab, und gibt 1,1 Mol Tosylchlorid in kleinen Portionen zu, so daß die Temperatur nicht über 0° ansteigt. Über Nacht läßt man bei Raumtemperatur

stehen. Das ganze Gemisch wird unter heftigem Rühren zu 450 ml konzentrierter Salzsäure und 450 g Eis zugegeben. (Aussenkühlung) Das ölige Tosylat scheidet sich ab, und kristallisiert sofort nach Zugabe von einigen Tropfen Äther. Es wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 95°
 IR-Spektrum: $\nu_{C=O}: 1790 \text{ cm}^{-1}$
 Ausbeute: 0,57 Mol (160 g, 57% d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{16}O_5S$ (281,3)
 ber: C 55,52 % H 4,66 %
 gef: C 55,51 % H 4,78 %

α -Brom- $\beta\beta$ -Dimethyl- δ -Butyrolacton

74 g Tosylat werden in 200 ml Diäthylenglykol gelöst und 40 g Kaliumbromid zugegeben. Nun wird im Ölbad 3 Stunden die Temperatur von 170° gehalten, Nach dem Abkühlen isoliert man das Bromlacton durch Verdünnen mit 500 ml Wasser und Ausschütteln mit Äther. Trocknen über Natriumsulfat, Abdestillieren des Äthers mit nachfolgender Vakuumdestillation liefert das Bromlacton. Sdp. $0,1^{85^{\circ}}$
 IR-Spektrum: $\nu_{C=O} : 1725 \text{ cm}^{-1}$
 Ausbeute: 35 g (69% d.Th.)

Analyse: $C_6H_9O_2Br$ (193,1)
 ber: C 37,34 % H 4,69 %
 gef: C 37,18 % H 4,78 %

α -Oxo- β -Methyl- δ -Butyrolacton⁶⁹⁾

Zu einer Suspension von Natriumäthylat (aus 23 g Natrium) in 300 ml absolutem Äther werden 150 g Oxalsäurediäthyl-

ester und danach 105 g Propionsäureäthylester zugetropft. Nach dreistündigem Kochen am Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 160 ml Wasser gelöst. Unter Kühlung werden 86 g 35 % ige Formalinlösung portionsweise zugefügt. Die ganze Lösung heizt man 1 Stunde auf 50° auf und entfernt den entstandenen Alkohol im Vakuum. Nachdem mit 200 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert wurde, gibt man 60 ml Wasser und 100 mg Hydrochinon zu. Weitere 4 Stunden wird am Rückfluß erhitzt. Danach extrahiert man die Hauptmenge des Lactons durch 5 maliges Ausschütteln mit je 100 ml Essigester. Den Rest des Lactons gewinnt man durch 24 stündige kontinuierliche Extraktion am Kutschersteudel mit Äther. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand destilliert. Sdp.₁₂ 126-130 (Lit.⁶⁹) Sdp.₁₂ 128-130°

Ausbeute: 93,8g (82,5 % d. Th.)

α -Keto- β -Methyl- γ -Butyrolacton-enolacetat⁷⁰⁾

1 g Lacton wird mit einem Gemisch von 2,5 g Acetanhydrid und 2,5 g Pyridin portionsweise versetzt. Es tritt sofort Selbsterwärmung ein. Man läßt 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dabei färbt sich die Lösung leicht gelb. Pyridin und Acetanhydrid werden unter langsamer Steigerung der Temperatur (Ölbad 60-100°) abdestilliert, und der Rückstand in einem Claisenkolben fraktioniert. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther liefert das reine Enolacetat. Sdp.₁₂ 155° (Lit.⁷⁰) Sdp.₁₁ 145-150°

Ausbeute: 1,2 g (99 % d. Th.)

α -Acetoxy- β -Methyl- δ -Butyrolacton⁷⁰⁾

0,1 Mol des Lactonenolacetats werden in 100 ml Äthanol gelöst und eine spatelspitze Raney-Nickes zugegeben. Die Hydrierung erfolgt ziemlich rasch und ist nach ca. einer Std. beendet. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp._{0,5} 110° (Lit.⁷⁰⁾ Sdp._{0,2} 98-100°)

Ausbeute 0,09 Mol (90 % d.Th.)

α -Hydroxy- β -Methyl- δ -Butyrolacton⁶⁹⁾

2,2 g Acetat löst man mit 14,60 ml 2n Natronlauge. Das Öl geht im Laufe von 10 Minuten in Lösung. Man läßt weitere 3 Stunden stehen, säuert mit einer äquivalenten Menge 20 %iger Salzsäure an und extrahiert im Kutscher-Steucl mit Äther über Nacht. nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Lacton. Sdp._{0,5} 95° (Lit.⁶⁹⁾ Sdp._{0,1} 80-83°)

Ausbeute 1,5 g (95 % d.Th.)

α -Tosyl- β -Methyl- δ -Butyrolacton

In einem 1l Dreihalskolben, mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer versehen, löst man 0.5 Mol des Hydroxylactons in 125 ml abs. Pyridin. Mit Eis/Kochsalz kühlt man auf 0° ab und fügt 0,55 Mol Tosylchlorid so zu, daß die Temperatur nicht über 0° ansteigt. Über Nacht läßt man bei Raumtemperatur stehen. Das ganze Gemisch wird unter heftigem Rühren zu 225 ml konzentrierter Salzsäure und 225 g Eis unter Kühlung zugegeben. Das Tosylat scheidet sich sofort kristal-

lin ab und kann abgesaugt werden. Umkristallisieren aus Alkohol. Smp. 124°

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1790 cm^{-1}

Ausbeute 0,39 Mol (78 % d. Th.)

Analyse: $C_{12}H_{14}O_5S$ (290,2)

ber: C 56,56 % H 4,86%

gef: C 56,30 % H 5,26%

α -Brom- β -Methyl- γ -Butyrolacton

11,5 g Tosylat löst man in 100 ml Diäthylenglykol und fügt 4 g Kaliumbromid zu. Unter Rühren wird die Temperatur 4 Stunden lang bei 170° gehalten. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ml Wasser und isoliert das Lacton durch Ausäthern. Abdestillieren und Fraktionierung durch Vakuumdestillation ergibt das Bromlacton. Sdp. $0,1\ 50^{\circ}$

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1730 cm^{-1}

Ausbeute 6,3g (88 % d. Th.)

β -Methyl- γ -methyl- γ -Butyrolacton⁷¹⁾

0,18 Mol Zinkgranalen und etwas Jod werden tropfenweise mit 1/5 der Mischung von 0,11 mol Methyläthylketon und 0,10 Mol Bromessigsäureäthylester in 45 ml Benzol und 30 ml Toluol behandelt. Danach wird der Rest zugegeben und die Mischung eine Stunde gerückfließt. Mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt man den Zink-Komplex bei 0° . Die Lösungsmittelschicht wäscht man mit Wasser und destilliert. Die bei 75° und 12 mm siedende Fraktion wird gesammelt, und unter Rühren tropfenweise mit der gleichen Gewichtsmenge 85 % iger Schwefelsäure

versetzt und 5 Stunden bei 74-80° gehalten. Nach dem Abkühlen gießt man in Eiswasser und äthert aus. Gewaschen wird mit 5 %iger Natriumbicarbonat-Lösung. Nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert man den Rückstand. Sdp.₁₁ 88° (Lit.⁷¹) Sdp.₁₂ 90°)

Ausbeute 0,07 Mol (70 % d. Th.)

α-Brom-β-methyl-γ-methyl-δ-Butyrolacton

65,1 g β-methyl-γ-Methyl-δ-Butyrolacton und 1,9 ml Phosphortribromid behandelt man tropfenweise mit 31,5 ml Brom. Nach beendeter Bromzugabe hält man die Temperatur noch 3 Stunden bei 70°, fügt dann 150 ml Wasser zu und erhitzt nochmals eine Stunde auf 100°. Nach dem Abkühlen wird ausgeäthert, die Ätherphase mit Natriumbicarbonat-Lösung neutralisiert, und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Den Rückstand destilliert man im Hochvakuum. Sdp._{0,05} 70°
IR-Spektrum: ν_{C=O} 1735 cm⁻¹

Das Bromlacton färbt sich nach kurzer Zeit unter Zersetzung, so daß es wie alle anderen Bromlactone sofort weiter umgesetzt werden muß.

Ausbeute: 48g (44 % d. Th.)

α-Triphenyl-[γ-Butyrolacton]-phosphoniumbromid^{1,60)}

16,5 g frisch destilliertes α-Brom-γ-Butyrolacton und 26,2g Triphenylphosphin werden in 25 ml Benzol gelöst und 15 Stunden bei 60° gehalten. Dabei bilden sich 2 Phasen. Die obere Phase besteht aus Lösungsmittel und wird abgegossen. Die untere Phase löst man mit Methanol und fällt mit Äther

das Phosphoniumsalz aus. Smp. 184° (Lit.^{1,60}) 184°)

Ausbeute 35g (82 % d. Th.)

α -Triphenyl-[γ -valerolacton] -phosphoniumbromid

18,5 g α -Brom- γ -valerolacton und 27,5 g Triphenylphosphin, gelöst in 100 ml Benzol hält man 32 Stunden bei 45° . Nach dieser Zeit ist das Phosphoniumsalz halbkristallin abgeschieden worden. Vom Benzol gießt man ab und löst das Öl in wenig heißem Aceton und fügt ung. 150 ml Dioxan langsam zu. Das Phosphoniumsalz fällt als kristalliner Niederschlag beim Abkühlen aus.

Smp. 216° (Zersetzung)

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1} ν_{P-C} $1440, 1110, 995\text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum: τ 2,3; 6,9; 7,35; 8,4; 9,0 ppm

Ausbeute: 32 g (68% d.Th.)

Analyse: $C_{23}H_{22}O_2PBr$ (441,3)

ber: C 62,60% H 5,02%

gef: C 62,46% H 5,05%

α -Triphenyl-[γ -Phenyl- γ -Butyrolacton] -phosphoniumbromid

10 g α -Brom- γ -Phenyl- γ -Butyrolacton löst man zusammen mit 15 g Triphenylphosphin in 30 ml Aceton und erhitzt 72 Stunden auf 45° . Nach dieser Zeit hat sich das Phosphoniumsalz kristallin abgeschieden und kann abgesaugt, und aus Chloroform/Essigester umkristallisiert werden.

Smp. 226° (Zersetzung)

Ausbeute: 13,5 g (65 % d. Th.)

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1755 cm^{-1} , ν_{C-P} 1440, 1110, 995 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{PBr}$ (503,4)

ber: C 66,81 % H 4,81 %

gef: C 66,46 % H 4,86 %

α -Triphenyl- $[\delta$ -Methyl- δ -Äthyl- δ -Butyrolacton]-phosphoniumbromid

10 g δ -Methyl- δ -Äthyl- α -Brom- δ -Butyrolacton löst man zusammen mit 15 g Triphenylphosphin in 30 ml Aceton und erhitzt 72 Stunden. Nach dem Abkühlen gibt man ung. 10 ml Essigester zu und läßt in der Tiefkühltruhe auskristallisieren. Umkristallisiert wird aus Chloroform/Essigester. Smp. 260° (Zersetzung)

Ausbeute: 0,9 g (0,4 % d. Th.)

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1758 cm^{-1} , ν_{C-P} 1440, 1115, 1000 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{PBr}$ (469,3)

ber: C 63,97 % H 5,58 %

gef: C 62,89 % H 5,48 %

Umsetzung von α -Brom- β -Phenyl- δ -Butyrolacton mit Triphenylphosphin

10 Stündiges Erwärmen von 13 g α -Brom- β -Phenyl- δ -Butyrolacton mit 15 g Triphenylphosphin, gelöst in 50 ml Benzol, bei 30° führt zur Bildung von 16 g Triphenylphosphinhydrobromid (83 % d.Th.), das abgesaugt werden kann. Das Lösungsmittel destilliert man ab und fraktioniert den Rückstand.

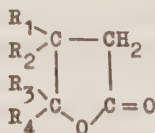
Dabei erhält man 11,5 g β -Phenyl-Crotonsäure- δ -Lacton.
Smp. 92° (Lit.⁶⁶⁾ 94°)

Ausbeute: 11,5g (92 % d. Th.)

Umsetzung von α -Brom- β - β -Dimethyl- δ -Butyrolacton, α -Brom- β -Methyl- δ -Butyrolacton und α -Brom- β -Methyl- δ -Methyl- δ -Butyrolacton mit Triphenylphosphin (Tab. 5)

0,1 Mol Bromlacton wird mit 0,11 Mol Triphenylphosphin in 50 ml Benzol 24 Stunden auf 40° erwärmt. Nach dieser Zeit haben sich ungefähr 0,04 Mol Triphenylphosphindibromid abgeschieden, das abfiltriert werden kann. Durch Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes erhält man die reduktiv enthalogenierten Lactone. Der Destillationsrückstand besteht aus Triphenylphosphinoxyd, und kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Material gibt keine Depression.

Tab. 5: Ausbeuten und Analysenwerte, der bei der Umsetzung obiger Bromlactone mit Triphenylphosphin isolierten Lactone



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Sdp	Ausbeute %	Spektren	Formel
CH ₃	CH ₃	H	H	85°/13	90 %	IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1755 cm ⁻¹ NMR: s 6,15 ppm s 7,79 ppm s 8,85 ppm	

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Sdp	Ausbeute %	Spektren
CH ₃	H	H	H	60°/13	87	IR: $\nu_{C=O}$ 1758 cm ⁻¹
CH ₃	H	CH ₃	H	91°/12 Lit. 71) 90°/12	84	-----

Analysenwerte:

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Summenformel	Molekulargewicht	Analysenwerte in %
CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₀ O ₂	114,1	ber: C 63,13 H 8,83 gef: C 63,42 H 8,71
CH ₃	H	H	H	C ₅ H ₈ O ₂	100,1	ber: C 59,98 H 8,08 gef: C 60,30 H 8,02

Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid^{1,60)}

2g α -Triphenyl-[γ -butyrolacton]-phosphoniumbromid werden in einem 50 ml Kolben etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. (Ölbadtemperatur 215°) Die Temperatur wird solange beibehalten, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht. Nach dem Abkühlen hinterbleibt eine glasartige braunrote Masse, die in Methanol gelöst und mit Äther ausgefällt, das kristalline Phosphoniumsalz liefert. Smp 182° (Lit.^{1,60)} Smp 182°)

Ausbeute/ 1,7 g (91 % d. Th.)

Thermische Zersetzung von α -Triphenyl-[γ -Phenyl- γ -butyrolacton]-Phosphoniumbromid

5 g α -Triphenyl-[γ -Phenyl- γ -butyrolacton]-phosphoniumbromid werden in einem kleinen Kolben etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. (Ölbadtemperatur 230°) Ist die Zersetzungsreaktion beendet, so läßt man abkühlen und nimmt das ölige Produkt in Äther auf. Die ätherische Lösung wird mit Natronlauge ausgeschüttelt, die alkalische Phase angesäuert und erneut ausgeäthert. Zieht man den Äther ab, so bleiben 1,5 g β -Benzoylpropionsäure zurück. Die mit Natronlauge ausgeschüttelte Ätherphase enthält neben etwas Triphenylphosphin vor allem auch geringe Mengen an Triphenylphosphinhydrobromid. Smp. der β -Benzoylpropionsäure 116° (Lit.¹¹⁷) Smp. 116°)

2-Methyl-Cyclopropyl-1-Triphenylphosphoniumbromid

3 g α -Triphenyl-[γ -Valerolacton]-phosphoniumbromid werden auf 210° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das entstandene glasartige Produkt nimmt man in Methanol auf und fällt mit Äther das Phosphoniumsalz aus. Das Reinigen der Verbindung erfolgt durch Umfällen aus Chloroform/Essigester.

Smp. 202°

Ausbeute: 2,5 g (92,5 %)

IR-Spektrum: ν_{C-P} 1445, 1115, 1000 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ (arom) 694, 723, 730, 742, 757 cm^{-1}

NMR:-Spektrum: δ 2,0; δ 6,85; δ 8,4; δ 9,0 ppm

Analyse: $C_{22}H_{22}PBr$ (397,3)

ber: C 66,51 % H 5,58 %

gef: C 65,35 % H 5,25 %

117) M. Ginsberg, Liebigs Ann. Chem. 299, 13 (1898)

2-Methyl-cyclopropyl-1-diphenylphosphinoxid

1 g 2-Methyl-cyclopropyl-1-Triphenylphosphoniumbromid wird in Methanol gelöst und mit der äquivalenten Menge 2 n Natronlauge versetzt. nach 5 stündigem Erhitzen am Rückfluß zieht man das Methanol ab und säuert mit 2n Salzsäure an. ausschütteln mit Benzol und Abdestillieren des Lösungsmittels liefert das 2-Methyl-cyclopropyl-1-diphenylphosphinoxid, das aus Cyclohexan umkristallisiert werden kann.

Smp. 111°

Ausbeute: 0,5 g (77 % d. Th.)

IR-Spektrum: $\nu_{\text{P-O}} 1175\text{cm}^{-1}$

NMR-Spektrum: m 2,0-2,7; m 8,4-9,4 ppm

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{PO}$ (256,3)

ber: C 74,99 % H 6,69 %

gef: C 74,89 % H 6,67 %

Darstellung von Cyclopropyliden- und Methylcyclopropyliden-triphenylphosphoran mit Lithiumphenyl

Cyclopropyl- oder 2-Methyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid wird in einem Schlenkrohr unter Stickstoffschutz in absolutem Benzol suspendiert, (auf 50 ml Phosphoniumsalz 150 ml Benzol) und durch eine Pipette eine äquivalente Menge Lithiumphenyl, gelöst in abs. Äther, zugetropft. Die Umsetzung zum Ylid beginnt sofort, erkennbar an der auftretenden wärmetönung und der roten Farbe. Nach dem ungefähr 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt worden ist, hat sich eine tief rote Ylidlösung gebildet, die weiter umgesetzt werden kann.

Darstellung von Cyclopropyliden- und 2-Methyl-cyclopropyliden-triphenylphosphoran mit Kalium-tert.butylat.

Cyclopropyl- oder 2-Methyl-cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid wird in absolutem Benzol suspendiert (auf 50 mmol Salz 250 ml Benzol) und mit einem 10 %igen Überschuss an trockenem Kalium-tert.butylat versetzt. Die Suspension wird unter Stickstoff 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die nun orangefarbene Lösung ist jetzt für weitere Umsetzungen verwendbar.

Thermische Zersetzung des Cyclopropylidentriphenylphosphorans

Mit Lithiumphenyl stellt man aus 20 g Phosphoniumsalz das Ylid her. Als Lösungsmittel dient absoluter Äther. Sobald sich das Ylid gebildet hat, wird im Vakuum der Äther abgezogen. Zurück bleibt eine gelbrote halbkristalline Masse. Das Cyclopropylidentriphenylphosphoran heizt man jetzt im Stickstoffstrom langsam auf 180-200° auf. Den Stickstoffstrom leitet man durch 2 hintereinander stehende Kühlfallen, die mit Aceton/Trockeneis gekühlt werden. Dauer der Reaktion 30 Minuten. In den Kühlfallen haben sich geringe Mengen Allen kondensiert, die durch vergleichende Gaschromatographie an einer 4 m Silikonölsäule bei 28° identifiziert werden. Im Zersetzungsrückstand, den man mit etwas Benzol aufnimmt, kann mittels der Tüpfelreaktion Triphenylphosphin nachgewiesen werden. Zur quantitativen Bestimmung des entstandenen triphenylphosphins wird der benzolische Auszug des Zersetzungsrückstandes mit Methyljodid 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei fällt das Methyl-triphenylphosphoniumjodid aus. Dieses wird abgeaugt und abgewogen. Danach haben sich 9,5 g Jodid gebildet, dies entspricht einer Triphenylphosphinmenge von 6g (=51% d. Th.)

1-Methyl-Cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid

Aus 4 g Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid wird nach der Lithiumphenyl-Methode das Ylid dargestellt. Unter Stickstoffschutz werden 1,5 g Methyljodid langsam zugefügt. (Gelöst in 50 ml Benzol) Dabei verschwindet die Ylidfarbe völlig, und man erhält eine schwach gelb gefärbte Lösung, nachdem alles Methyljodid zugegeben ist, wird noch 10 Minuten gerührt und darauf das kristallin angefallene Phosphoniumjodid abgesaugt, das aus Chloroform/Essigester umkristallisiert werden kann.

Smp. 172°

Ausbeute: 4,2 g (90 % d. Th.)

IR-Spektrum: 1430, 1105, 995, 820, 750, 720, 640 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{PJ}$ (444,3)

ber: C 59,50 % H 4,99 %

gef: C 60,00 % H 4,97 %

1-Methyl-Cyclopropyl-1-diphenylphosphinoxid

2 g Cyclopropyl-1-Methyl-1-Triphenylphosphoniumjodid, in 10 ml Wasser und wenig Methanol gelöst, werden mit 5 ml 2n Natronlauge versetzt. Anschließend kocht man das Reaktionsgemisch 15 Stunden am Rückfluß. Schon nach wenigen Stunden tritt die Bildung eines öligen, wasserunlöslichen Stoffes ein, und das Gemisch riecht deutlich nach Benzol. Nach Beendigung der Reaktion dampft man im Vakuum bis zur Trockene ein, kocht den Rückstand 2 mal mit Benzol aus. Wird das Benzol abdestilliert, so bleibt das kristalline Cyclopropyl-1-Methyl-1-diphenylphosphinoxid zurück, und kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden.

Smp. $101-102^{\circ}$

Ausbeute: 0,9 g (77,5 % d. Th.)

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C-H}}$ 2800 cm^{-1} $\nu_{\text{P=O}}$ 1175 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{PO}$ (256,3)

ber: C 74,99 % H 6,69 %

gef: C 74,71 % H 6,72 %

1-Carbomethoxy-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Aus 13 g Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid wirden in Benzol nach der Lithiumphenyl-Methode das Ylid hergestellt. Zu diesem gibt man tropfenweise unter starkem Rühren eine Lösung von 4,3 g Chlorameisensäuremethylester, gelöst in 50 ml Benzol. Dabei fällt das Phosphoniumsalz aus. Das Ende der Reaktion erkennt man am völligen Verschwinden der Ylidfarbe. Das Phosphoniumsalz saugt man ab. An der Luft wird es jedoch wieder ölig, und kann nicht umkristallisiert werden. Deshalb löst man es in heißem Wasser und fügt eine kalte gesättigte Kaliumjodid-Lösung zu. Das analoge Phosphoniumjodid fällt sofort kristallin an, und kann aus Wasser gut umkristallisiert werden.

Smp. 182° (Zersetzung)

Ausbeute: 14,5 g (95,5 % d. Th.; öliges Bromid)

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}}$ 1775 cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{PJ}$ (488,3)

ber: C 56,57 % H 4,54 %

gef: C 56,83 % H 4,83 %

1-Carbomethoxy- 2-Methyl-cyclopropyl -1-triphenylphosphonium-bromid

Die Darstellung des Phosphoniumsalzes erfolgt völlig analog wie oben. Auch hier fällt das Salz in öligiger Form an, kann jedoch diesmal selbst durch Überführung in das Jodid nicht kristallisiert erhalten werden. Das ölige Produkt wird weiter umgesetzt.

Ausbeute: 20,5 g öliges Produkt (89 % d. Th. bei 20 g Ansatz)

Darstellung von Cyclopropan-carbonsäure und 2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure durch Verseifen von 1-Carbomethoxy-2-Methyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid und 1-Carbomethoxy-2-Methyl-cyclopropyl -1-triphenylphosphoniumbromid. (Tab. 6)

0,05 Mol von 1-Carbomethoxy-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumjodid, bzw. 1-Carbomethoxy-2-Methyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid, werden in wenig Methanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 1,7 g Kaliumplättchen, gelöst in 50 ml Methanol. Die Mischung wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend zieht man das Methanol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, und schüttelt die wässrige Lösung mit Benzol aus. (Entfernung des entstandenen Phosphinoxyds) Die wässrige Phase wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Tab. 6: Ausbeuten und Analysenwerte Cyclopropancarbonsäuren

	Sdp. Smp	Ausbeute	Summenformel	Molekulargewicht	Analyse
Cyclopropancarbonsäure	76°/12 18° Lit. 118) 190/745	86 %	C ₄ H ₆ O ₂	86,1	ber: C 55,80% H 7,08% gef: C 55,65% H 6,95%
Methylcyclopropancarbonsäure	88°/12 - Lit. 119) 190/745	76 %	C ₅ H ₈ O ₂	100,1	ber: C 59,98% H 8,05% gef: C 59,84% H 1,93%

1-Benzoyl-Cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid und 2-Methyl-Cyclopropyl-1-Benzoyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Die Ylid Lösung wird aus dem Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid und 2-Methyl-1-triphenylphosphoniumbromid mit Lithiumphenyl in benzolischer Lösung bereitet. zu dieser Lösung gibt man unter heftigem Rühren eine äquivalente Menge an Benzoylchlorid, gelöst in benzol. Wenn alles Benzoylchlorid zugefügt ist, rührt man weitere 15 Minuten. Da die Phosphonium-

118) J.W. Brühl, Chem. Ber. 32, 1225 (1899)

119) R. Marburg, Liebigs Ann. Chem. 294, 131 (1897)

salze nicht kristallin, sondern ölig anfallen, kann nicht abgesaugt werden. Man säuert deshalb mit verdünnter Salzsäure an und trennt die wässrige Phase von der benzolischen Phase ab. Die wässrige Phase wird noch zwei mal mit etwas Benzol ausgeschüttelt, um etwaige Verunreinigungen zu entfernen. Das Benzol kann verworfen werden. Die wässrige Lösung schüttelt man nun 3 mal mit je 100 ml Chloroform aus, trocknet dieses mit Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Zurück bleibt ein gelbes zähes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

Ausbeute an öligem Produkt:

1-Benzoyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid:	86%
1-Benzoyl-2-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid	82%

Cyclopropyl-Phenyl-Keton und 2-Methylcyclopropyl-Phenyl-Keton durch Verseifen von 1-Benzoyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid bzw. 1-Benzoyl-2-Methylcyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid

1 Mol öliges 1-Benzoyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid, bzw 1-Benzoyl-2-Methyl-cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid wird in heißem Wasser gelöst und 1,2 Mol Kalilauge zugegeben. Die Lösung wird aufgeheizt und gleichzeitig ein Wasserdampfstrom eingeleitet. Das Einleiten von Wasserdampf behält man während eines Zeitraumes von 3 Stunden bei. Die Ketone werden durch Ausäthern von der wässrigen Schicht des wasserdampfdestillates abgetrennt. Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels liefert die rohen Ketone, die durch fraktionierte Destillation gereinigt werden. Die Reinheit wird durch das Gaschromatogramm mittels einer mit

10 % Ucon belegten Glasperlensäule bei 110° bewiesen. Das 2-Methyl-1-Benzoyl-Cyclopropan zeigt dabei eine Aufspaltung zu etwa gleichen Teilen in die Cis-Trans-Isomeren. (Tab. 7)

Tab. 7: Analysenergebnisse von Benzoylcyclopropan und 2-Methyl-1-Benzoyl-Cyclopropan

	Sdp.	Aus- beute	Summen- formel	Molekul- argew.	Analyse
Benzoyl-Cyclopropan	115°/12 (Lit. 120) 200°/760)	85 %	C ₁₀ H ₁₀ O	146,2	ber: C 82,15 % H 6,89 % gef: C 81,89 % H 7,08 %
2-Methyl-1-Benzoyl-Cyclopropan	130°/12 (Lit. 121) 240-245 760 mm)	79 %	C ₁₁ H ₁₂ O	160,2	ber: C 82,46 % H 7,55 % gef: C 82,60 % H 7,24 %

Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd, Ylidherstellung mit Lithiumbutyl, Gewinnung von 1-Phenyl-Penten-(1)

Aus 38 mmol (15g) Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid wird in absolutem Tetrahydrofuran durch tropfenweises Zufügen von Lithiumbutyl das Butyliden-Cyclopropyl-diphenylphosphoran hergestellt. unter starkem Rühren gibt man 39 mmol

120) W. Perkin, J. chem. Soc. (London) 47, 840 (1895)

121) W. Perkin, J. chem. Soc. (London) 61, 86 (1909)

Benzaldehyd zu. Es tritt Entfärbung der Ylidlösung ein. Das Tetrahydrofuran wird abgezogen und der Rückstand destilliert. Es geht eine farblose Flüssigkeit über, die sich gaschromatographisch an einer 6 m Chromosorb/Reoplex Säule bei 150° reinigen läßt. Der Destillationsrückstand kristallisiert und kann nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan durch Mischschmelzpunkt als Cyclopropyl-diphenylphosphinoxyd identifiziert werden.

Sdp.₁₃ 86° (Lit.¹²²⁾ Sdp. 210-215°)

Ausbeute: 4,1 g (72 % d. Th.)

Analyse: C₁₁H₁₄ (146,2)
ber: C 90,35 % H 9,65 %
gef: C 90,55 % H 9,84 %

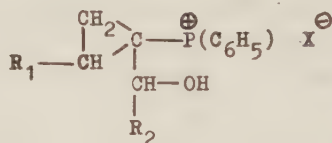
Gewinnung der Betaine bei der Wittig-Reaktion, durch Abfangen mit Bromwasserstoff (Tab. 8)

Zu 50 mMol Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid, bzw. 2-Methyl-Cyclopropyl-1-triphenylphosphoran wird eine äquivalente Menge Lithiumphenyl unter Stickstoffschutz zugegeben. Wenn das Ylid entstanden ist, fügt man tropfenweise unter starkem Rühren eine Lösung des entsprechenden Aldehyds (50 mMol gelöst in 200 ml Benzol) zu. Beim Zutropfen scheidet sich das Betain ab. Nach dem aller Aldehyd verbraucht wurde, rührt man noch 30 Minuten. Bis zur sauren Reaktion der Lösung gibt man verd. Bromwasserstoffsäure zu. Der zuvor gallertige Niederschlag wird ölig, kristallisiert jedoch nach kurzer Zeit. Die darüberstehende

122) J. Schramm, Liebigs Ann. Chem. 218, 392 (1883)

benzolische Phase wird verworfen, das Phosphoniumsalz abfiltriert, und aus Chloroform/Äther umkristallisiert. In einigen Fällen kristallisiert das Phosphoniumbromid nur sehr schwer. In diesen Fällen führt die Umwandlung des öligen Bromids mit Kaliumjodid in das Phosphoniumjodid zu kristallinen Salzen.

Tab. 8: Analysenwerte und spektrale Daten, der mit Bromwasserstoff stabilisierten Betaine aus der obigen Reaktion



Verwendeter Aldehyd	R ₁	R ₂	X	Smp	Ausbeute	Summenformel	MG	Analyse
Benzaldehyd	H	C ₆ H ₅	Br	198°	75%	C ₂₈ H ₂₆ POBr	489,4	ber: C 70,15 H 3,38 gef: C 70,08 H 3,71
o-Chlor-Benzaldehyd	H	oClC ₆ H ₄	Br	231°	88%	C ₂₈ H ₂₅ POBrCl	523,9	ber: C 64,20 H 4,92 gef: C 64,46 H 4,90
Propionaldehyd	H	C ₂ H ₅	J	229°	83%	C ₂₄ H ₂₆ POJ	488,3	ber: C 59,04 H 5,37 gef: C 59,53 H 5,25

Propion- aldehyd	CH ₃	C ₂ H ₅ Br	198°	79%	C ₂₅ H ₂₈ POBr	455,4	ber: C 65,94% H 6,19% gef: C 66,29% H 6,10%
---------------------	-----------------	----------------------------------	------	-----	--------------------------------------	-------	--

Spektrale Daten obiger Phosphoniumsalze:

R ₁	R ₂	X	IR-Spektrum
H	C ₆ H ₅	Br	$\nu_{OH}: 3100 \text{ cm}^{-1}$
H	o-ClC ₆ H ₄	Br	$\nu_{OH}: 3090 \text{ cm}^{-1}$
H	C ₂ H ₅	J	$\nu_{OH}: 3220 \text{ cm}^{-1}$
CH ₃	C ₂ H ₅	Br	$\nu_{OH}: 3400 \text{ cm}^{-1}$

Verseifung der mit HBr stabilisierten Betaine mit wässrigen Alkalien. (Reversibilität der Betainbildung bei der Wittig-Reaktion)

10 mMol der Phosphoniumsalze (mit HBr stabilisierte Betaine) löst man in heißem Wasser und fügt 10 mMol Atznatron zu. Man bemerkt sofort das Auftreten der entsprechenden Aldehyde durch den charakteristischen Geruch. Der gebildete Aldehyd kann durch wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hat man ungefähr 30 Minuten Wasserdampf eingeleitet, so ist die Reaktion beendet. Der übergegangene Aldehyd wird ausgeäthert und als 2,4 Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen. Den im Reaktionskolben verbliebenen Rückstand dampft man bis zur Trockene ein, säuert an und zieht mit Benzol aus. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt eine kristalline Verbindung zurück, die sich aus

Cyclohexan umkristallisieren läßt und nach dem Mischschmelzpunkt aus den entsprechenden Cyclopropyl-bzw. Methylcyclopropyl-diphenylphosphinoxid besteht.

Cyclopropylidenverbindungen aus 1-Hydroxybenzyl-Cyclopropyl-
-1-triphenylphosphoniumbromid bzw. 1-Hydroxy-(o-Chlor)-ben-
zyl-Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid

100 mMol der oben genannten Phosphoniumsalze werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 100 ml abs. tert. Butanol unter Rühren zur Suspension gebracht. 110mMol Kalium-tert.butylat fügt man zu und erhitzt die Mischung 3 Stunden unter Rückfluß. nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Das überschüssige tert.Butanol destilliert man ab. Der Rückstand wird in verd. Schwefelsäure aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Phase mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel abgezogen. Ein schwach gelb gefärbtes Öl bleibt zurück, das im Ölpumpenvakuum destilliert wird. Man erhält so die Cyclopropylidenverbindungen als farblose Flüssigkeiten, die jedoch noch etwas Aldehyd enthalten, der an einer 6m Chromosorb/Reaplex-Säule gaschromatographisch abgetrennt wird. Der Destillationsrückstand kristallisiert beim Abkühlen und kann nach dem Mischschmelzpunkt mit triphenylphosphinoxid eindeutig als solches identifiziert werden. (Tab. 9)

Tab. 9: Analysenwerte und spektrale Daten von Benzyliden-
cyclopropan und o-Chlor-Benzylidencyclopropan

	Sdp.	Ausb.	Summen- formel	MG	Analyse
Benzyliden- dencyclo- propan	57,5°/0,1	67 %	C ₁₀ H ₁₀	130,2	ber: C 92,25 % H 7,75 % gef: C 92,42 % H 7,51 %
o-Chlor- Benzyliden- dencyclo- propan	98°/0,8	68 %	C ₁₀ H ₉ Cl	164,6	ber: C 72,97 % H 5,51 % gef: C 72,91 % H 5,38 %

Spektrale Daten:

	NMR-Spektrum	IR-Spektrum
Benzyliden- Cyclopropan	m 2,4-3,05 ppm q 3,2-3,45 ppm m 8,4-9,15 ppm	$\nu_{C=C}$ 1780 cm ⁻¹
o-Chlor-Ben- zylidencyclo- propan	m 2,0-2,2 ppm m 2,5-3,0 ppm m 8,4-9,15 ppm	$\nu_{C=C}$ 1780 cm ⁻¹

Propylidencyclopropan und Propyliden-Methylcyclopropan

100 mMol Phosphoniumsalz (Cyclopropyl-1-[α -Hydroxy-äthyl]-1-triphenylphosphoniumbromid und 2-Methyl-Cyclopropyl-1 [α -Hydroxy-äthyl]-1-triphenylphosphoniumbromid) werden mit 110 mMol Kalium-t.butylat im Kugelrohr zusammen erhitzt. Die Reaktion wird im Hochvakuum durchgeführt, damit das entstehende Olefin sofort aus der Temperaturzone entfernt wird. Bei ungefähr 100° beginnt die Reaktion. Die Olefine werden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage kondensiert. Das Kondensat trennt man durch präparative Gaschromatographie an einer Chromosorb/Reoplex-Säule bei 50° auf. (Tab. 10)

Tab. 10: Analysenwerte und spektrale Daten der Alkyliden-cyclopropane

	Sdp.	Ausb.	Summenformel	MG	Analyse
Propyliden-cyclopropan	72°	60 %	C ₆ H ₁₀	82,1	ber: C 87,73 % H 12,27 % gef: C 87,72 % H 12,56 %
Propyliden-methylcyclopropan	96°	65 %	C ₇ H ₁₂	96,2	ber: C 87,39 % H 12,61 % gef: C 87,57 % H 12,45 %

Benzyliden-Methylcyclopropan

Aus 100 mMol Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid bereitet man nach der tert. Butylat Methode in absolutem Benzol das entsprechende Ylid. Durch Zutropfen von 100 mMol Benzaldehyd, gelöst in 50 ml Benzol, wird das Ylid zur Reaktion gebracht. Ist die ganze Aldehydmenge zugetropft, so hat sich die Lösung entfärbt, und wird durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die wässrige Phase wird noch 2 mal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereint, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück bleibt ein gelbes viskoses Öl, das der Hochvakuumdestillation unterworfen wird und das Olefin als farblose Flüssigkeit liefert. Der Destillationsrückstand ist fest und kann aus Cyclohexan umkristallisiert und durch Mischschmelzpunkt als Triphenylphosphinoxid identifiziert werden.

Sdp. $1,5 \cdot 45^\circ$

Ausbeute: 72 mMol (72 % d. Th.)

IR-Spektrum: ν_{CH} 2900, 3025 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ 693, 745 cm^{-1}

NMR-Spektrum: m 2,5-3,05 ppm, m 3,25-3,45 ppm, m 8,2-9,4 ppm

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144,2)

ber: C 91,61 % H 8,39 %

gef: C 91,21 % H 8,37 %

Benzyliden-cyclopropan und o-Chlor-Benzyliden-cyclopropan durch direkte Reaktion des Cyclopropylidentriphenylphosphors mit Benzaldehyd, bzw. o-Chlor-Benzaldehyd

Die Darstellung der Aryliden-Cyclopropane kann durch direkte Reaktion der Aldehyde mit dem Cyclopropyliden-triphenylphos-

phoran erfolgen, wenn das Ylid nach der tert. Butylat-Methode bereitet wird. Der Arbeitsgang ist völlig analog wie beim Benzyliden-Methylcyclopropan.

Propyliden-Methylcyclopropan

100 mMol 2-Methyl-Cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid werden mit Kalium-tert. butylat in absolutem Diäthylenglykoldiäthyläther in das entsprechende Ylid übergeführt. Durch Zutropfen von 100 mMol Propionaldehyd, gelöst in 5ml Diäthylenglykoldiäthyläther entfärbt sich die Lösung. Unter geringem Druck destilliert man bei 150° ungefähr 50 ml der Lösung ab. Durch Gaschromatographie an einer 6 m Chromosorb/Reoplex-Säule bei 60° wird das Olefin rein erhalten. Analysenwerte und spektrale Daten siehe S. 125.

Osmiumtetroxydspaltung der Cyclopropylidenverbindungen

Die Osmiumtetroxydspaltung wird nach der Methode von Rappou¹²³⁾ durchgeführt!

2 mMol der Cyclopropylidenverbindung löst man in 15 ml aldehydfreiem THF und 5 ml Wasser und rührt nach Zugabe von 15 mg Osmiumtetroxyd einige Minuten bei Raumtemperatur. Das Gemisch färbt sich im Laufe dieser Zeit dunkelbraun. Im Verlauf von 60 Minuten gibt man 1,2 g fein pulverisiertes Natriumperjodat zu und rührt weitere 1,5 Stunden. Danach hat sich das Gemisch unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags entfärbt. Man extrahiert mehrmals mit Äther und rührt die vereinigten Ätherauszüge (insgesamt ca. 150 ml) 1 Stunde mit einer Lösung von 1 g 2,4 Dinitrophenylhydrazin in 5 ml Schwefelsäure, 7,5 ml Wasser und 35 ml Äthanol. Danach wird

123) R. Rappou und Mitarb. J. org. Chem. 21, 478 (1956)

das Zweiphasengemisch auf ca. 50 ml eingeeengt und der Niederschlag abgesaugt. Die erhaltenen Aldehydrazone werden mittels Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten mit Benzol/Petroläther als Laufmittel aufgetrennt. Läßt man dabei die 2,4 Dinitrophenylhydrazone der entsprechenden Aldehyde mitlaufen, so erweisen sie sich als identisch mit dem bei der Spaltung gefundenen Produkten.

1,1 Difluorenyl-Cyclopropan

Aus 100 mMol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid stellt man mittels 250 mMol Kalium-t. Butylat in absolutem Benzol das entsprechende Ylid her. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Mischung von 100 mMol Fluoren und 100 mMol Fluorenon gelöst in 100 ml absolutem Benzol. Ist alles zugetropft, so erwärmt man 3 Stunden unter Rückfluß. Im Verlaufe dieser Zeit ist die rote Ylidfarbe verschwunden. Die Lösung ist jetzt tief blau. Gleichzeitig hat sich eine schwerlösliche kristalline Verbindung gebildet. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entfärbt sich das Gemisch. Die zwischen den beiden Phasen befindliche kristalline Substanz saugt man ab, und kristallisiert aus Dioxan um. Die benzolische Phase wird eingedampft und der kristalline Rückstand nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan durch Mischschmelzpunkt als Triphenylphosphinoxid identifiziert.

Smp. 273°

Ausbeute: 89 mMol (89 % d. Th.)

IR-Spektrum: ν_{CH} 2970 cm^{-1} ; Dem Dreiring entspricht die Bande bei 1029 cm^{-1}

NMR-Spektrum: s 9,35 ppm; s 6,9 ppm; m 2,7 ppm; m 2,85 ppm

Analyse: $C_{29}H_{22}$ (370,5)
 ber: C 94,01 % H 5,99 %
 gef: C 94,36 % H 6,15 %

1-Fluorenyl-Cyclopropan-1-Malonsäure

Zu einer aus 100 mMol Phosphoniumsalz (Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid) und 200 mMol Kalium-t. Butylat in 200 ml Benzol bereiteten Ylidlösung tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 100 mMol Fluorenon und 100 mMol Malonsäurediäthylester in 200 ml Benzol. Jetzt wird 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man abkühlen und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei schwach erhöhter Temperatur ab. Das zurückbleibende braune Öl wird in 200 ml Methanol aufgenommen und eine Lösung von 250 mMol Kaliumplätzchen in 100 ml Methanol gelöst, zugefügt. Das Gemisch wird 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit dampft man die Mischung bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 300 ml Wasser aufgenommen und durch drei maliges Ausschütteln mit je 150 ml Benzol das Phosphinoxyd entfernt. Die wässrige Phase säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiert über Nacht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt die Dicarbonsäure als schwach gelb gefärbte kristalline Verbindung zurück, und kann aus Dioxan umkristallisiert werden.

Smp. 174° (Zersetzung)

Ausbeute: 91 mMol (91 % d. Th.)

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1724, 1670 cm^{-1} ν_{Δ} 1035 cm^{-1} ν_{C-OH} 2700-1800 cm^{-1}

NMR-Spektrum: m 8,95 ppm; m 9,10 ppm; s 7,05; s 6,3 ppm, m 2,3 ppm
 m 2,75 ppm; s 3,95 ppm

Analyse: $C_{19}H_{16}O_4$ (308,3)

ber: C 74,01 % H 5,23 %

ger: C 74,17 % H 5,42 %

9-Butylidenfluoren^{91,92)}

Eine Lösung von 8 g Fluorenol in 100 ml absolutem Äther wird zu einer Grignardlösung von 6,4 g Butylbromid und 1,3 g Magnesium in 75 ml Äther gegeben. Nach 30 minütigem Erhitzen am Rückfluß zersetzt man mit Ammoniumchlorid-Lösung unter Eiskühlung. Der Rückstand des Ätherauszuges kristallisiert sofort und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. (Smp. 129-131°) Das getrocknete 9-Butylfluorenol wird in 90 ml Eisessig mit 17,5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen scheiden sich Kristalle ab. Diese werden abgenutscht und aus Heptan umkristallisiert. Smp. 95°. (lit.⁹²⁾ 55°)

Di-Spiro-[4.2.1] - 2.3;4.5-Dibenzo-6-n-propyl-nonan

Aus 27g Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid, suspendiert in 250 ml absolutem Benzol, bereitet man mit 9,1 g Kalium-tert.butylat das Ylid. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,5 g Butylidenfluoren, gelöst in 100 ml Benzol, zuge tropft. Die ursprünglich rote Farbe der Lösung schlägt nach braunschwarz um. Es wird 72 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit zeigt der Triphenylphosphintest große Mengen Triphenylphosphin an. Die Lösung läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und trennt die beiden Phasen. Die

wässrige Phase extrahiert man noch 3 mal mit je 100 ml Äther, vereinigt die organischen Phasen, trocknet mit Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende dunkelgelbe Öl wird in 250 ml Äther aufgenommen, mit 20 g Methyljodid versetzt und 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit haben sich 22 g Methyl-Triphenylphosphoniumjodid abgeschieden. Das Salz entfernt man durch filtrieren, engt das Filtrat auf ca. 40 ml ein und reinigt es durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe III mit Benzol als Eluierungsmittel. Das chromatographierte Produkt ist nun hellgelb und kann meistens durch Umkristallisieren aus Äthanol kristallin erhalten werden. Kristallisiert es jedoch nicht, so wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Die so gewonnene Substanz wird fest und kann aus Äthanol umkristallisiert werden.

Sdp. $0,01$ 150-155°

Smp. 74°

Ausbeute: 12 g (65 % d. Th.)

IR-Spektrum: ν_{CH_2} 1450 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 3050, 2900 cm^{-1}

NMR-Spektrum: m 2,2; m 2,7; t 7,7-7,95; q 8,05-8,55; m 8,6-9,4 ppm

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (260,4)

ber: C 89,26 % H 7,74 %

gef: C 92,36 % H 7,94 %

Dicyclopropyl-Maleinsäureanhydrid

Mittels 7,5 g Kalium-t. Butylat wird in benzolischer Suspension (250 ml Benzol) aus 25 g Salz das Anhydrid bereitet, und zu diesem eine Lösung von 5 g Fumarsäurediäthylester

in 50 ml Benzol zugegeben. Diese Mischung erhitzt man über Nacht zum Sieden. Anderntags läßt man abkühlen und destilliert das Lösungsmittel schonend ab. Der Rückstand wird in 100 ml Methanol aufgenommen und mit einer Lösung von 8 g Natronplättchen in 50 ml methanol über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel zieht man am Rotationsverdampfer ab, nimmt den Rückstand mit 200 ml Wasser auf und extrahiert mit Äther das Triphenylphosphin. Die wässrige Phase säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiert erneut mit Äther. Die Ätherphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Öl scheiden sich bald Kristalle ab, die abfiltriert und aus Eisessig/Wasser unkristallisiert werden.

Smp. 55°

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1825, 1750 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ 1625 cm^{-1}

NMR-Spektrum: δ 7,9-8,4 ppm; δ 8,5-9,15 ppm

Ausbeute: 2,5 g (43 % d. Th.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (178,2)

ber: C 67,41 % H 5,66 %

gef: C 67,13 % H 5,70 %

Umsetzung des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans mit Cyclohexenoxyd und Styroloxyd

Das Ylid wird aus 100 mMol Phosphoniumsalz nach der Lithiumphenyl-methode in 250 ml absolutem Benzol gewonnen. Zu dieser Ylid-Lösung fügt man tropfenweise 100 mM Epoxyd (Cyclohexenoxyd, Styroloxyd) zu. Dabei wird die Ylidlösung völlig entfärbt und ein farbloser kristalliner Nie-

derschlag fällt aus. Nach beendeter Reaktion rührt man bei Raumtemperatur noch 30 Minuten. Nach dieser Zeit wird durch Zufügen von verdünnter Bromwasserstoffsäure die Mischung angesäuert. Der ursprünglich kristalline Niederschlag wird dabei ölig. Durch Zugabe von ungefähr 700 ml Wasser kann das Öl fast in Lösung gebracht werden. Die beiden Phasen werden getrennt, die organische Phase verworfen und die wässrige noch drei mal mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Schicht isoliert man das Phosphoniumsalz durch Extraktion mit Chloroform. Das Chloroform wird getrocknet und abdestilliert. Zurück bleibt ein gelbes Öl, das man in der Siedehitze in Dioxan löst, und nach Zugabe von ungefähr 50 ml Aceton zu der noch heißen Lösung, abkühlen läßt. Dabei scheiden sich die Phosphoniumsalze kristallin ab (Tab. 11).

Tab. 11: Analysenwerte und spektrale Daten von Cyclopropyl-1-(β -Hydroxy-Cyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumbromid (A) und Cyclopropyl-1-(α -Phenyl- β -Hydroxyäthyl)-1-triphenylphosphoniumbromid (B)

	Smp.	Ausb.	Summenformel	MG	Analyse	IR-Daten
A	225°	91 %	C ₂₉ H ₂₈ POBr	503,4	ber: C 69,19 % H 5,61 % gef: C 69,19 % H 5,51 %	$\nu_{OH}=3150\text{cm}^{-1}$
B	250°	90 %	C ₂₇ H ₃₀ POBr	481,4	ber: C 67,36 % H 6,28 % gef: C 67,89 % H 6,49 %	$\nu_{OH}=3250\text{cm}^{-1}$

Herstellung von 3.4-Tetramethylen-5.5-Dimethylen-2-Oxa-Triphenylphospholan-1 und 4-Phenyl-5.5-Dimethylen-2-Oxa-Triphenylphospholan-1

1 g Cyclopropyl-1-(β -Hydroxy-Cyclohexyl)-1-triphenylphosphoniumbromid, bzw. Cyclopropyl-1-(α -Phenyl- β -hydroxy-äthyl)-1-triphenylphosphoniumbromid, (löst man in 10 ml heißem wasser und gibt tropfenweise 2n Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zu. Dabei fällt das Betain als voluminöser Niederschlag an, und kann nach dem Absaugen aus Aceton/Wasser umkristallisiert werden. (Tab. 12)

Tab. 12: Analysenwerte und spektrale Daten von 3.4-Tetramethylen-5.5-Dimethylen-2-Oxa-Triphenylphospholan-1 (C), 4-Phenyl-5.5-Dimethylen-2-Oxa-Triphenylphospholan-1 (D)

Smp.	Ausb.	P ³¹ -Resonanz	Summenformel	MG	Analyse
C 165°	86 %	$\delta_p = 49,6$ ppm	C ₂₇ H ₂₉ PO	400,5	ber: C 80,86 % H 7,29 % gef: C 81,01 % H 6,95 %
D 155°	80 %	$\delta_p = 47,1$ ppm	C ₂₉ H ₂₇ PO	422,5	ber: C 82,44 % H 6,44 % C 82,91 % H 6,35 %

Methylierung von 3.4-Tetramethylen-5.5-dimethylen-2-Oxa-
Triphenylphospholan-1 und 4-Phenyl-5.5-Dimethylen-2-Oxa-
Triphenylphospholan-1 mit Methyljodid

1 g Der oben genannten Phospholane wird in 50 ml heißem Benzol gelöst. Zu der Mischung werden 5 g Methyljodid gegeben. Nun erhitzt man 5 Stunden zum Sieden. Die methylierten Produkte fallen als kristalline Substanzen an, werden nach dem Abkühlen abgesaugt und aus Methanol/Essigester umgefällt. (Tab. 13)

Tab. 13: Analysenwerte und spektrale Daten von Cyclopropyl-
1-(β -Methoxy-cyclohexyl)-1-triphenylphosphonium-
jodid (E), Cyclopropyl-1-(α -Phenyl- β -Methoxy-äthyl)-
1-triphenylphosphoniumjodid (F)

	Smp.	Ausb.	Summenformel	MG	Analyse	IR-Daten
E	252°	92 %	C ₂₈ H ₃₂ POJ	542,4	ber: C 62,00 % H 5,95 % gef: C 61,97 % H 6,16 %	$\nu_{\text{COC}}=1090 \text{ cm}^{-1}$
F	214°	90 %	C ₃₀ H ₃₀ POJ	564,5	ber: C 63,84 % H 5,36 % gef: C 63,40 % H 5,87 %	$\nu_{\text{COC}}=1085 \text{ cm}^{-1}$

Autoxydation des Ylides mit molekularem Sauerstoff

1.) Autoxydation des Cyclopropylidentriphenylphosphorans, Yliddarstellung nach der Lithiumphenyl-Methode

Aus 100 mMol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid bereitet man nach der Lithiumphenylmethode das Ylid in Benzol, und leitet einen über Phosphorpentoxyd getrockneten Sauerstoffstrom ein. Bereits nach ungefähr 10 Minuten beginnt sich die rote Lösung zu trüben. Nach weiteren 5 Minuten hat sich ein voluminöser Niederschlag gebildet. Das Einleiten des Sauerstoffs wird noch 5 Stunden fortgesetzt. Nach dieser Zeit ist die Lösung nur noch schwach rot gefärbt. Den Niederschlag saugt man ab, versetzt ihn mit verdünnter Bromwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion, und schüttelt die wässrige Schicht mit Benzol aus. Die wässrige Lösung befreit man vom Phosphoniumsalz durch Extraktion mit Chloroform. Man erhält auf diesem Wege 75 mMol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid zurück. Die benzolische Phase wird zu dem ursprünglichen Filtrat gegeben, und gleichzeitig mit Bromwasserstoffsäure angesäuert. 10 mMol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid fallen erneut an, werden abgesaugt, aus Chloroform/Essigester umkristallisiert und durch Mischschmelzpunkt mit authentischem Material identifiziert. Die benzolische Lösung wird nun mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung angesäuert und erneut ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben 900 mg Phenol zurück. (Bezieht man das Phenol auf eingesetztes Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid, so entspricht die Menge 9,5 % Phosphoniumsalz) Die benzolische Phase wird jetzt getrocknet und mit 20 g Methyljodid 3 Stunden gerückflusst. Das erhaltene Methyltriphenylphosphoniumjodid fällt kristallin an und wird durch vergleichende IR-Spektroskopie iden-

tifiziert. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt kein Rückstand mehr. Das Methyl-Triphenylphosphoniumjodid entspricht 9 mmol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid.

2.) Bereitung des Ylids mit Kalium-tert. Butylat

Aus 26 g cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid wird in absolutem Diäthylenglykoldiäthyläther das Ylid hergestellt. In diese Lösung leitet man 5 Stunden Sauerstoff ein. Der Sauerstoffstrom passiert nach der Ylidlösung eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Falle. Nach dieser Zeit erhitzt man auf 150° und setzt das Einleiten von Sauerstoff noch 30 Minuten fort. Nach dem Abkühlen wird die Lösung angesäuert. Dabei fallen 7,5 g (28,9 %) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid an, werden abfiltriert und aus Chloroform/Essigester umkristallisiert. Erwärmen der organischen Phase auf 50° zusammen mit 20 g Methyljodid führt zur Bildung von 5 g methyl-Triphenylphosphoniumjodid (17,4 % bezogen auf das Cyclopropylsalz). Das Salz wird abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockene eingedampft. Eine schwach gelbe kristalline Substanz bleibt zurück und erweist sich nach dem Umkristallisieren als diphenylcyclopropyl-phosphinoxid. (8,2 g = 50 % bezogen auf cyclopropylsalz)

Die in der Kühlfalle angesammelte Flüssigkeit (ca. 50 ml) wird gaschromatographisch aufgearbeitet und besteht aus Diäthylenglykoldiäthyläther, Benzol und tert. Butanol

Autoxydation nach der Perjodat-Methode

1.) Cyclopropyltriphenylphosphonium-perjodat

100 mMol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid werden in 100 ml warmen Wasser gelöst. In die noch warme Lösung tropft man unter Rühren 100 mMol Natriumperjodat, gelöst in 30 ml Wasser. Das Phosphoniumperjodat fällt sofort kristallin an und kann aus Äthanol umkristallisiert werden.

Smp. 179° (Zersetzung)

Ausbeute: 91 mMol (91 % d. Th.)

Analyse: $C_{21}H_{20}PO_4J$ (494,3)

ber: C 51,03 % H 4,08 %

gef: C 51,62 % H 4,25 %

2.) Oxydation mit Perjodat

Aus 100 mMol Phosphoniumperjodat wird mittels 100 mMol Kalium-tert. butylat in 200 ml Diäthylenglykoldiäthyläther das Ylid bereitet und die Lösung 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt starke Selbsterwärmung ein. Am Ende der Reaktion werden ca. 50 ml Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und gaschromatographisch untersucht. Sie enthalten nur Lösungsmittel, tert. Butanol und Spuren von Benzol. Durch Abdestillieren des Diäthylenglykoldiäthyläthers im Vakuum erhält man einen schwarzen teerigen Körper, der durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II und Eluieren mit Äther vom Triphenylphosphinoxyd befreit wird. Danach sind 65 mMol Phosphinoxyd entstanden. Das schwarze

Produkt kann nicht weiter aufgetrennt werden.

1-Carboxy-Cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Aus 100 mMol Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid wird in 700 ml absolutem Benzol nach der Lithiumphenyl-Methode das Ylid bereitet. In diese Lösung leitet man unter starkem Rühren (!) einen schwachen kohlendioxidstrom ein, bis die ursprünglich rote Farbe völlig verschwunden ist. Gleichzeitig fällt ein dicker gallertiger Niederschlag an. Nach ungefähr 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Mit verdünnter Salzsäure wird angesäuert. Der Niederschlag löst sich dabei völlig in der sauren Phase, die man von der organischen Schicht abtrennt und in einem Eisbad abkühlen läßt. Das Phosphoniumsalz kristallisiert aus, kann abgesaugt werden und wird durch Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton gereinigt.

Smp. 140° (Zersetzung)

Ausbeute: 95 mMol (95 % d. Th.)

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1} , ν_{COH} $2600-2800\text{ cm}^{-1}$

Analyse: $C_{22}H_{20}PO_2Br$ (395,3)

ber: C 66,85 % H 5,10 %

gef: C 68,27 % H 5,38 %

Cyclopropancarbonsäure durch Verseifen von Cyclopropyl-1-carboxy-1-triphenylphosphoniumbromid

100 mMol 1-Carboxy-Cyclopropyl-1-triphenylphosphoniumbromid löst man in 100 ml Wasser, fügt 200 mMol Kaliplättchen, gelöst in 20 ml Wasser, zu. Das Ganze erhitzt man 1 Stunde zum Rückfluß. Die abgekühlte alkalische Lösung wird zur

Entfernung des gebildeten Triphenylphosphinoxyds 2 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die wässrige Phase säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiert 3 mal mit je 150 ml Äther. Der Äther wird getrocknet, das Lösungsmittel bei schwachem Vakuum abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Sdp. $135-80^{\circ}$ (Lit.¹¹⁸) Sdp. 760 $181-182^{\circ}$)

Ausbeute: 91 mmol (91 % d. Th.)

Bis- Δ^1 -1.2 Diphenyl-cyclopropenyl-Äther¹¹¹⁾

102 g Phenylacetylen (1,0 Mol) und 193 g Benzalchlorid (1,2 Mol) werden in 2 l absolutem Benzol gelöst. 278 g (2,5 Mol) Kalium-tert. butylat werden langsam unter Rühren so zugegeben, daß die Reaktionsmischung die Temperatur von 5° nicht überschreitet. Am Ende der Reaktion wird noch 30 Minuten gerückflußt und schließlich gekühlt. Man gibt Wasser zu und extrahiert die wässrige Schicht 2 mal mit Äther. Die Ätherauszüge und die Benzolschicht werden vereint, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand kristallisiert aus Benzol/Hexan.

Smp. 165° (lit.¹¹¹) Smp. $169-172^{\circ}$)

Ausbeute: 38,85 g (9,7 % d. Th.)

Diphenylcyclopropenyliumbromid¹¹¹⁾

0,7g Bis- Δ^1 -1.2 Diphenyl-cyclopropenyl-Äther werden in 30 ml absolutem Benzol gelöst, und mit Eis gekühlt, während trockener Bromwasserstoff eingeleitet wird. Nach dem Stehenlassen wird das ausgefallene Bromid abgesaugt und im

Vakuum getrocknet. (Waschen mit Hexan)

Smp. 95° (Lit.¹¹¹) Smp. $105-106^{\circ}$,

Ausbeute: 0,37 g (78 % d.Th.)

Δ^1 -1.2 Diphenyl-Cyclopropen-3-Triphenylphosphoniumbromid

80 mg Diphenylcyclopropenyliumbromid werden in 30 ml Acetonitril gelöst und mit 100 mg Triphenylphosphin versetzt. Das Gemisch erhitzt man 20 Stunden zum Sieden, läßt abkühlen und fügt Äther bis zur beginnenden Trübung zu. Beim Stehenlassen im Eisbad kristallisiert das Phosphoniumsalz aus, und kann aus Chloroform/Essigester umkristallisiert werden.

Smp. 225°

Ausbeute: 95 mg (59 % d. Th.)

IR-Spektrum: $\nu_{\text{P-C}}$ 1430, 1110, 990 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C arom.}}$ 690, 720, 755 cm^{-1}

NMR-Spektrum: m 2,25; m 2,59 ppm, d 5,30 ppm

Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{PBr}$ (533,5)

ber: C 74,30 % H 4,91 %

gef: C 93,92 % H 5,04 %

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendungsbreite der thermischen Zersetzungsreaktion von α -Triphenyl- $[\gamma$ -butyrolacton]-phosphoniumbromiden untersucht, und über die Darstellung und Reaktionen des Cyclopropyliden und Methylcyclopropyliden-triphenylphosphorans berichtet. Die wichtigsten Ergebnisse seien hier kurz zusammengefaßt:

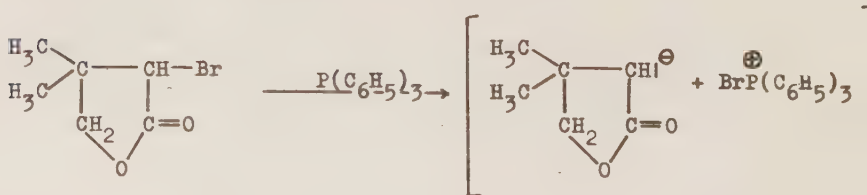
1.) Anwendungsbreite der Darstellungsmethode von Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromiden durch thermische Zersetzung von α -Triphenyl- $[\gamma$ -butyrolacton]-phosphoniumbromiden

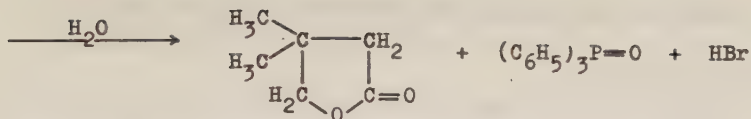
Bei dem Versuch zur Darstellung von Cyclopropyl-triphenylphosphoniumsalzen müssen sowohl für die Herstellung der Lactonphosphoniumsalze, als auch für deren thermische Zersetzung, verschiedene Reaktionswege unterschieden werden:

a) Darstellung der Lactonphosphoniumsalze

α) Bildung von Phosphoniumsalzen zweiter Art

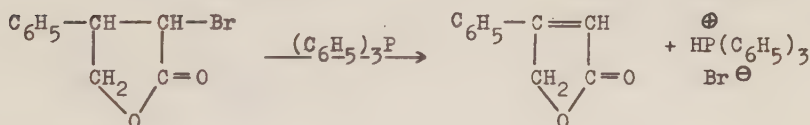
Befinden sich großräumige Substituenten in β - und γ -Stellung der α -Brom- γ -Lactone, so kommt es nicht zur gewünschten Lactonphosphoniumsalzbildung, sondern zu einer reduktiven Enthalogenierung des Bromlactons. Als Beispiel sei die Umsetzung von α -Brom- $\beta\beta$ -Dimethyl- γ -Butyrolacton mit Triphenylphosphin angeführt:





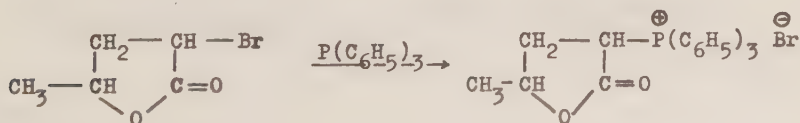
β.) Eliminierung von Bromwasserstoff

Eliminierung von Bromwasserstoff aus α-Brom-γ-Butyrolactonen findet statt, wenn die Ausbildung einer Doppelbindung zu α,β-ungesättigtem γ-Lacton, durch mesomeriefähige, β-ständige Gruppen, begünstigt ist. Dies ist z.B. der Fall beim α-Brom-β-Phenyl-γ-Butyrolacton:



γ.) Normale Phosphoniumsalzbildung

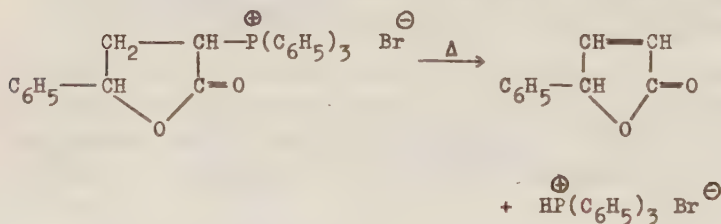
Normale Phosphoniumsalzbildung tritt praktisch nur dann ein, wenn die Substituenten im γ-Lacton von der α-Brom-Gruppierung maximale Entfernung einnehmen, und dadurch einen S_N2 Angriff des Triphenylphosphins sterisch nicht, oder nur sehr wenig behindern.



b) Thermische Zersetzung der Lactonphosphoniumsalze

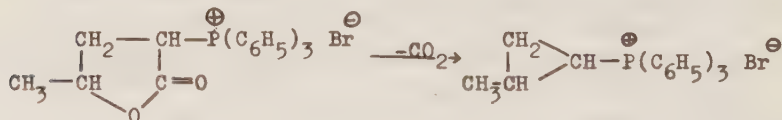
α) Hoffmann Abbau

Hoffmann Abbau bei der thermischen Zersetzung der Lactonphosphoniumsalze tritt dann ein, wenn ein β -ständiges Proton, durch Substituenten in γ -Stellung, noch so stark aktiviert ist, daß die Abspaltung von Triphenylphosphinhydrobromid, gegenüber der Decarboxylierung, erleichtert wird. Ein Beispiel hierfür ist das α -Triphenyl- $[\gamma$ -Phenyl- γ -butyrolacton]-phosphoniumbromid:



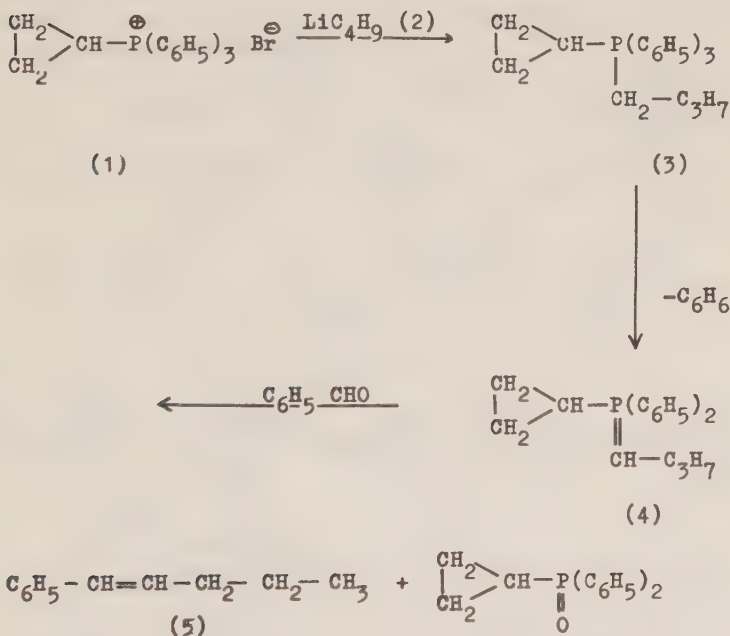
β) Decarboxylierung

Lactonphosphoniumsalze, die sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzen, bilden Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromide, wie z.B. α -Triphenyl- $[\gamma$ -Valerolacton]-phosphoniumbromid:



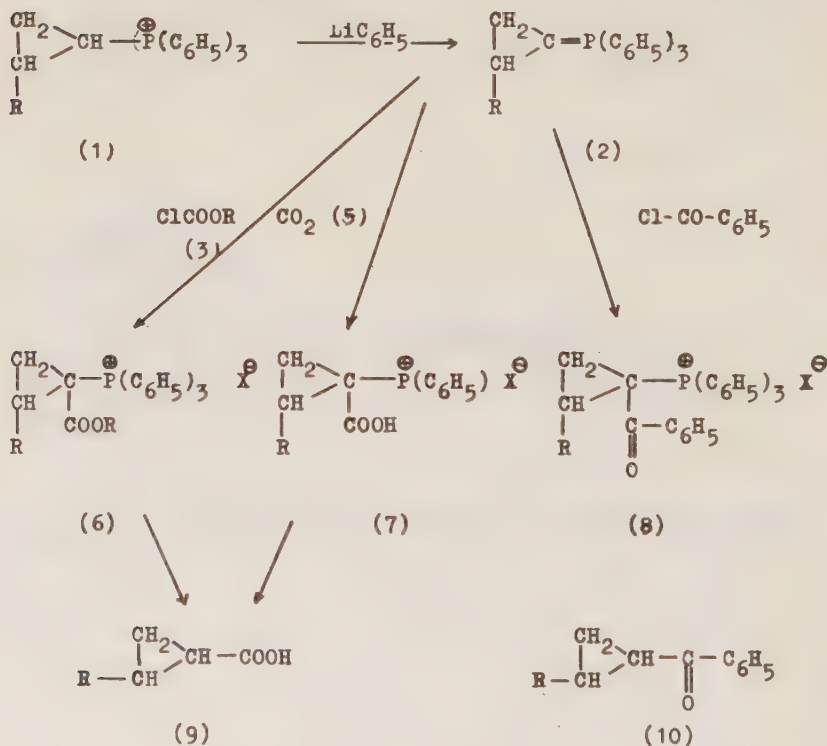
2.) Beweis für den Mechanismus der Ylidbildung bei Verwendung von Lithiumbutyl als Base

Bei der Reaktion des Phosphoniumsalzes (1) mit Lithiumbutyl (2), lagert sich letzteres an den Phosphor an, unter Ausbildung eines pentavalenten Übergangszustandes (3). Anschließend Benzolabspaltung führt, wegen der geringeren Stabilisierung des Cyclopropylidens, zu dem Butyliden-Cyclopropyl-Diphenylphosphoran (4), das durch normale Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd das 1-Phenyl-Penten-1 (5) liefert.



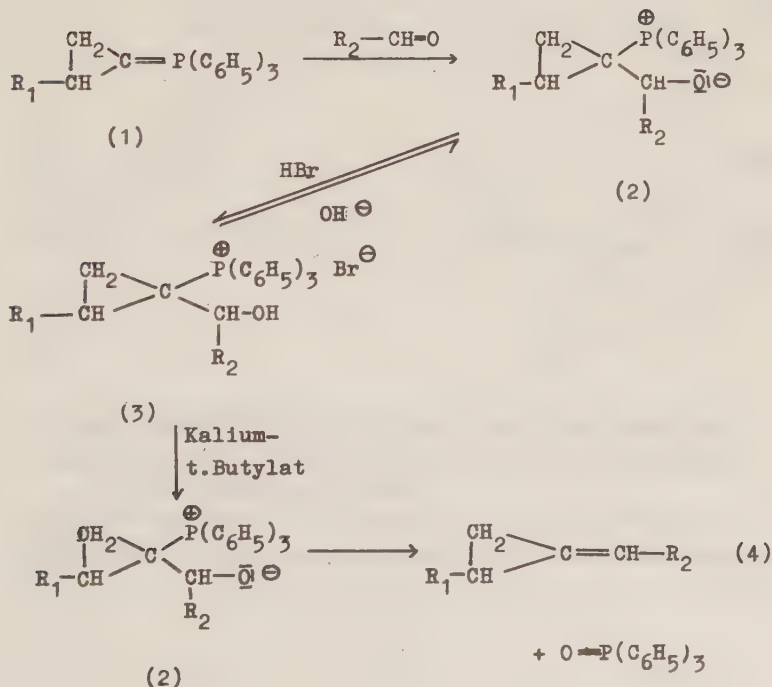
3.) Darstellung von Cyclopropyl-Phenyl-ketonen und Cyclopropancarbonsäuren

Setzt man die Salze (1) mit Phenyllithium um, so erhält man die Ylide (2), die mit Chlorameisensäureester (3), Benzoylchlorid (4) und Kohlendioxyd (5), die Phosphoniumsalze (6), (7) und (8) liefern, deren alkalische Verseifung zu den Cyclopropancarbonsäuren (9), und Cyclopropylphenyl-Ketonen (10), führt. Infolge der hohen Ausbeuten bilden diese Reaktionen brauchbare Methoden für die Darstellung jener Verbindungen.



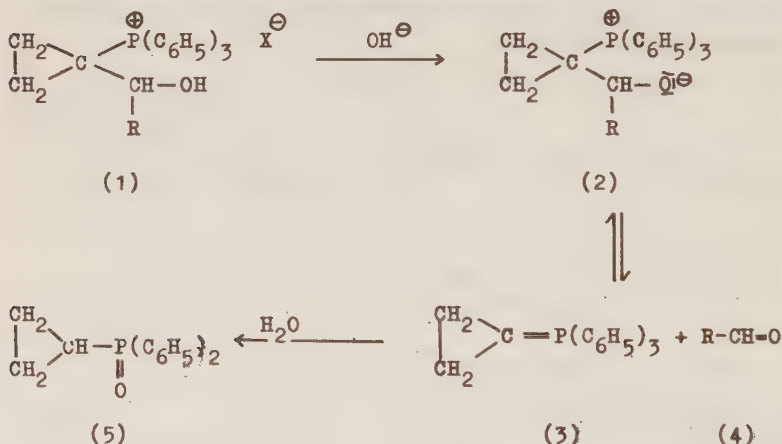
4.) Darstellung von cyclopropylidenverbindungen durch Wittig-Reaktion

Die Darstellung dieser bislang nur schwer zugänglichen Verbindungen gelingt in einfacher Weise und mit hoher Ausbeute mit Hilfe der Wittig-Reaktion, durch Umsetzung der Ylide (1) mit Aldehyden. Wurde das Ylid nach der Lithiumphenyl-Methode gewonnen, so entstehen zunächst die Betaine (2), die durch Einwirkung von Bromwasserstoff als Phosphoniumsalze isoliert werden können (3). Durch Einwirkung von Kalium-tert. Butylat auf diese Phosphoniumsalze (3) bildet sich erst das Betain (2) zurück, das jetzt in Cyclopropylidenverbindung (4) und Triphenylphosphinoxy zerfällt:



5.) Beweis für die Reversibilität der Betainbildung bei der Wittig-Reaktion

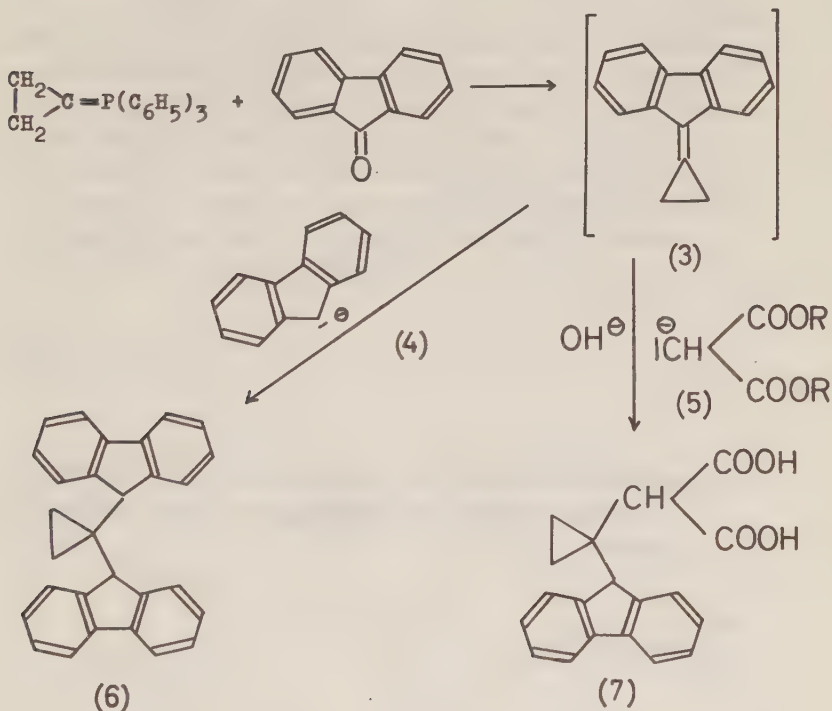
Aus den mit Bromwasserstoff abgefangenen Betainen (1), wird mit wässrigen Alkalien zunächst HBr abgespalten, und das Betain bildet sich zurück. Dieses steht im Gleichgewicht mit dem Ausgangsyld (3) und dem Aldehyd (4). Durch das wässrige alkalische Medium, wird das im Gleichgewicht befindliche Ylid zum Cyclopropyldiphenylphosphin-oxyd (5) verseift. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Ausgangsstoffe:



6.) Umsetzung des Cyclopropyldentriphenylphosphorans mit Fluoren

Bei der Umsetzung des Cyclopropyldentriphenylphosphorans mit Fluoren bildet sich zunächst das normale Wittig-Pro-

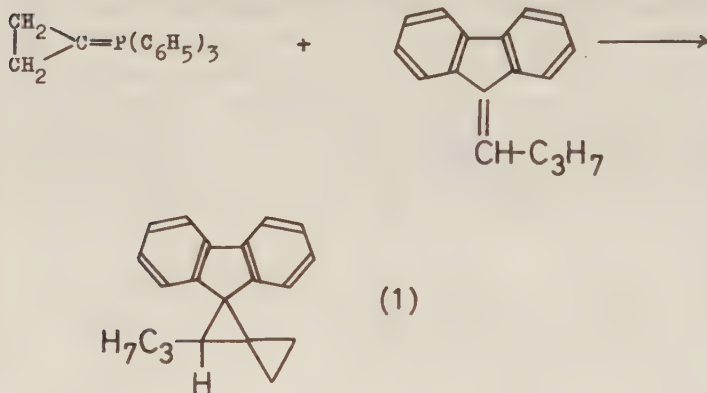
dukt (3), das beim Versuch der Isolierung polymerisiert, aber durch geeignete Carbanionen, wie z.B. Fluoren (4)- oder Malonester (5)-Carbanion, in einer Michaeladdition abgefangen wird. Dabei entstehen das 1,1-Difluorenyl-Cyclopropan und die 1-Fluorenyl-Cyclopropan-1-Malonsäure. (6) (7)



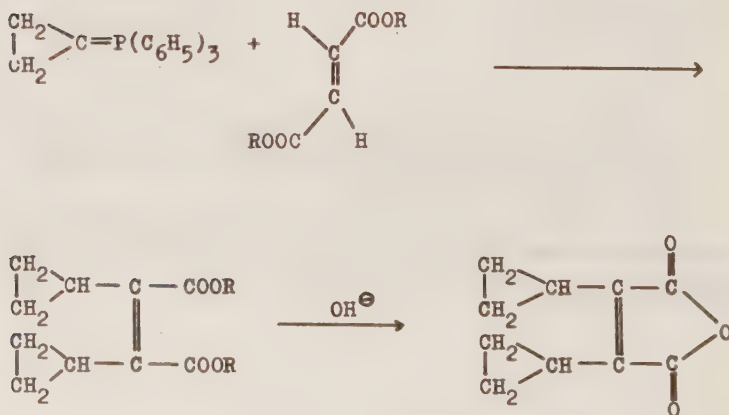
7.) Reaktion des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans mit Doppelbindungssystemen

Zwei verschiedene Reaktionen des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans sind aufgefunden worden:

a) Aus Butylenfluoren und Cyclopropylen-triphenylphosphoran bildet sich das Spiropentanderivat (1)



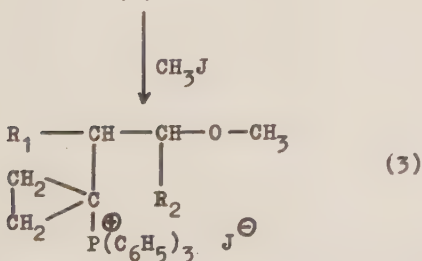
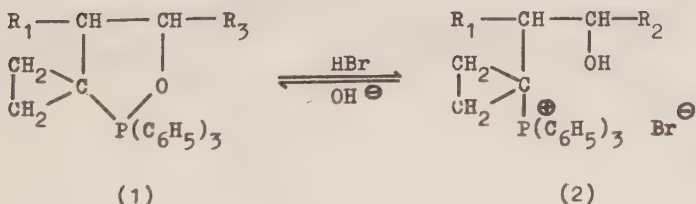
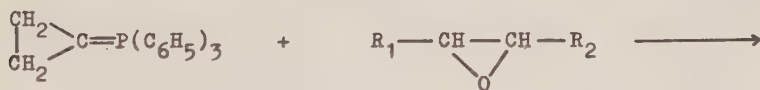
b) Fumarsäurediäthylester reagiert mit Cyclopropylen-triphenylphosphoran zum Dicyclopropyl-Maleinsäureanhydrid:



Der Mechanismus der Dicyclopropyl-Maleinsäureanhydrid-bildung wird diskutiert.

8.) Reaktion des Cyclopropylden-triphenylphosphorans mit Epoxyden

Das Cyclopropyldentriphenylphosphoran setzt sich spontan mit Epoxyden zu einem Additionsprodukt (1) um. Die Verbindung stellt einen 5-Ring-Heterocycclus mit 5-bindigem Phosphor dar. Sie lässt sich unzersezt destillieren, reagiert jedoch mit Bromwasserstoff zum Phosphoniumsalz (2). Diese Reaktion ist mit Natronlauge umkehrbar. Mit methyljodid entsteht das entsprechende O-methylierte Phosphoniumjodid (3).

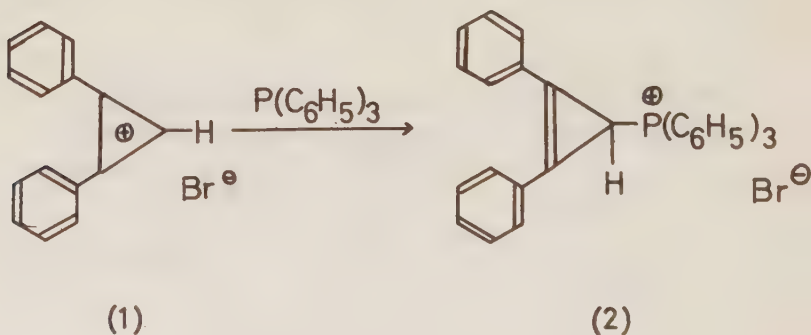


9.) Autoxydation des Cyclopropylden-triphenylphosphorans

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß das ylid als nicht resonanzstabilisiertes System gegen Sauerstoff beständig ist. Je nach der Darstellungsweise des Phosphorans werden verschiedene Folgeprodukte erhalten.

10) Darstellung des $\Delta^{1,2}$ -1,2-Diphenyl-Cyclopropen-3-Triphenylphosphoniumbromids

Die Gewinnung dieses Phosphoniumsalzes (2) erfolgt aus Cyclopropenyliumbromid (1) durch Umsetzung mit Triphenylphosphin.



Lebenslauf

Denzel Theodor,
geboren am 26. September 1940 in Nürnberg als Sohn des
Kaufmanns Willi Denzel und seiner Ehefrau Anna, geborene
Kargl.

Vom September 1946 bis Juli 1950 besuchte ich die Volks-
schule in Nürnberg, anschließend die Wirtschaftsoberreal-
schule, an der ich 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1959/60 begann ich mit dem Studium der
Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte
ich die Diplomchemiker-Vorprüfung im Februar 1963, und
die Diplomchemiker-Hauptprüfung im Mai 1965 ab. Unter
Anleitung von Herrn Professor Dr. H. J. Bestmann führte
ich vom Mai 1965 bis April 1966 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
